Année 1966 N° d'ordre : 242

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel OTTERBEIN

Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA RÉACTION DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE ATOMIQUE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Novembre 1966, devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE . . . . . Président

Ch. EYRAUD . . . . . Examinateurs
M. PEYRON . . . . .
B. LESPINASSE . .
L. BONNETAIN . . .

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

Année 1966 N° d'ordre : 242

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel OTTERBEIN

Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA RÉACTION DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE ATOMIQUE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Novembre 1966, devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE	Président
Ch. EYRAUD	Examinateurs
M. PEYRON	
B. LESPINASSE . .	
L. BONNETAIN . . .	

LYON

Imprimerie BOSC Frères

42, quai Gailleton, 42

—

1966

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri,

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTHIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie

MM.	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	PAVANS de CECATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C.S.U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.

Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCQ	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MA FEMME

A MON FILS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

EN TEMOIGNAGE DE TOUTE MON AFFECTION ET DE MA RECONNAISSANCE.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Génie Chimique de l'INSTITUT NATIONAL des SCIENCES APPLIQUEES de LYON, sous la direction de Monsieur Lucien BONNETAIN, Professeur à la FACULTE des SCIENCES de GRENOBLE.

Nous tenons à exprimer à Monsieur BONNETAIN notre profonde gratitude pour les conseils judicieux qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de nos recherches et pour l'appui que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Que Monsieur PRETTRE, Correspondant de l'INSTITUT, Directeur de l'INSTITUT de RECHERCHES sur la CATALYSE, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., veuille bien que nous lui exprimions notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider notre Jury.

Nous associons à ces remerciements Monsieur le Professeur Charles EYRAUD, Directeur du Département de Mécanique de l'I.N.S.A. pour avoir bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur Maurice PEYRON et à Monsieur Bernard LESPINASSE, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., tous deux membres de notre Jury, qui ont bien voulu s'intéresser à nos recherches.

Nous remercions bien vivement le GROUPE FRANCAIS D'ETUDE des CARBONES pour l'aide qu'il nous a accordée.

Enfin, nous ne saurions oublier le Laboratoire de Génie Chimique pour son climat de sympathie et d'étroite collaboration.

o o

o

P L A N

- OBJET DU TRAVAIL

Ière Partie

- Méthode expérimentale

IIème Partie

- Réactions avec l'oxygène moléculaire
  - Chapitre A - Expériences de combustion
  - Chapitre B - Expériences de désorption

IIIème Partie

- Réactions avec l'oxygène atomique
  - Chapitre I - Conditions expérimentales
  - Chapitre II - Expériences de combustion
  - Chapitre III - Expériences de désorption

IVème Partie

- Interprétation des Résultats expérimentaux.

- Bibliographie.

OBJET DU TRAVAIL

Ce travail a pour objet l'étude des réactions du carbone au contact d'oxygène atomique dans le but de parvenir à une meilleure compréhension du mécanisme de combustion. Il est intéressant, en effet, de provoquer la combustion avec une forme d'oxygène autre que moléculaire, car les étapes du mécanisme ne seront sans doute plus les mêmes. En particulier, en utilisant l'oxygène sous forme atomique, l'étape de la dissociation de l'oxygène moléculaire (étape toujours nécessaire pour aboutir à la formation de CO) aura lieu d'une façon totalement indépendante de tout processus de combustion.

La réaction des atomes d'oxygène avec le carbone n'a donné lieu qu'à un nombre très restreint de travaux ; au moment où nous avons commencé notre recherche, les seules publications relatives à cette réaction étaient dues à STREZNEWSKI et TURKEVICH (1), BLACKWOOD et Mc TAGGART (2), HENNIG (3). La première étude quantitative est celle de STREZNEWSKI et TURKEVICH qui examinent l'action des atomes d'oxygène sur des films de carbone obtenus par combustion incomplète du benzène dans l'air ; la pression totale du courant gazeux est comprise entre 0,2 et 1 mm Hg et la teneur en atomes produits dans la décharge électrique atteint 65 %. L'échantillon étant hors de la zone de décharge, la vitesse de réaction est indépendante de la température entre 20°C et 100°C (énergie d'activation nulle) et proportionnelle à la concentration des atomes d'oxygène (réaction du premier ordre). CO_2 est le seul produit recueilli. BLACKWOOD et Mc TAGGART (2) ont étudié la réaction des atomes d'oxygène avec un charbon de bois et un graphite naturel contenant 0,02 % de cendres. Leurs expériences sont effectuées à la température ambiante, dans un domaine de pression totale allant de 0,05 à 0,15 mm Hg. Les échantillons étant placés suffisamment loin de la zone de la décharge, CO est considéré comme un produit primaire de la réaction. Presque tous les atomes d'oxygène sont consommés par la réaction, ce qui ne permet pas une étude de l'influence de la température. HENNIG (3) utilise le microscope électronique pour suivre l'attaque du graphite par les atomes d'oxygène entre 400°C et 1000°C. Il rapporte que dans ce domaine de température, l'énergie d'activation est nulle. La position de l'échantillon par rapport à la décharge n'est pas bien définie et aucune mesure quantitative de la concentration en atomes n'a été effectuée.

Plus récemment, MARSH et al. (4) rapportent dans une première publication que la réaction n'est pas décelable à température ambiante si l'échantillon ne se trouve pas dans la zone de la décharge ; la vitesse de combustion devient mesurable à partir de 100°C et l'énergie d'activation est de l'ordre de 5 kcal. $mole^{-1}$. Par contre VASTOLA, WALKER et WIGHTMAN (5) qui ont étudié la réaction avec un graphite pour spectroscopie sous une pression totale de 0,04 mmHg, ont trouvé que les vitesses de combustion à température ambiante sont élevées même si l'échantillon n'est pas dans la décharge ; elles varient cependant avec la distance de celui-ci à la zone de la décharge visible. Ces auteurs considèrent que CO est le seul produit primaire de la réaction, CO_2 résultant d'une réaction secondaire de molécules d'oxygène excitées avec le graphite. Aucune indication n'est donnée sur l'influence de la concentration des atomes et de la température. GLEIT, HOLLAND et WRIGLEY (6) ont trouvé que l'énergie d'activation est de 6,5 kcal.$mole^{-1}$ entre 215°C et 300°C, le graphite se trouvant dans le "plasma" de la décharge. Dans une seconde publication MARSH et al. (7) ont montré que la vitesse de combustion dépend de la température entre 14°C et 200°C, l'échantillon étant hors de la décharge ; l'énergie d'activation est d'environ 10 kcal.$mole^{-1}$, quelle que soit la nature du carbone. Au-dessus de 200°C, l'énergie d'activation décroît jusqu'à devenir nulle à 350°C. Ces auteurs mettent en cause les oxydes de surface pouvant se former à partir de l'oxygène atomique. ROSNER et ALLENDORF (8) ont étudié l'oxydation d'un filament de graphite entre 1200°K et 2000°K. La réaction est du premier ordre et passe par un maximum vers 1600°K ; en dessous de 1300°K, on peut lui attribuer une énergie d'activation de 6 kcal.$mole^{-1}$. Dans ce domaine de température le rendement de choc des atomes est compris entre 0,5 et 1.

L'examen des travaux précédents, dont nous avons limité l'exposé puisque nous serons amenés à faire une confrontation détaillée entre ces résultats et les nôtres, fait ressortir que les vitesses de réaction des atomes d'oxygène avec un carbone de nature bien définie sont fonction à la fois de la concentration en atomes, de la température de l'échantillon ainsi que de ses dimensions et de sa position vis-à-vis de la décharge électrique. Si divers aspects du phénomène ont déjà été étudiés, il n'existe pas un travail d'ensemble prenant en considération tous les paramètres. Dans le passé, on avait invoqué le rôle essentiel de l'oxygène atomique en équilibre de dissociation thermique avec

l'oxygène moléculaire pour déterminer la vitesse de combustion (9). Pour toutes ces raisons, il apparaissait donc intéressant d'explorer ces nouvelles conditions de réaction.

Les phénomènes particuliers à la réaction de l'oxygène atomique seront d'autant mieux mis en évidence que l'on dispose de résultats de combustion avec l'oxygène moléculaire, obtenus dans des conditions expérimentales comparables. De plus, l'étude des réactions avec l'oxygène moléculaire permet de mettre à l'épreuve le dispositif expérimental qui sera utilisé pour les réactions avec l'oxygène atomique. C'est pourquoi notre travail a comporté en premier lieu des expériences de combustion avec l'oxygène moléculaire sous des pressions totales de quelques dixièmes de mm Hg ; des pressions totales de cet ordre de grandeur seront en effet utilisées ensuite en présence d'oxygène atomique. Grâce à ces expériences, nous avons pu étendre les résultats obtenus par L. BONNETAIN (11) qui avait opéré sous des pressions légèrement inférieures (pressions maximales 7.10^{-2} mm Hg) et essentiellement avec des échantillons de graphite pour spectroscopie. Dans notre travail, nous avons utilisé, outre ce type de graphite, deux formes de carbone récemment préparées à l'échelle industrielle, d'une part un pyrographite et d'autre part un carbone vitreux.

La partie la plus importante de ce travail est bien entendu consacrée à la réaction de l'oxygène atomique avec le graphite. Celui-ci est formé par dissociation de l'oxygène moléculaire sous pression réduite dans une décharge électrique haute fréquence. La connaissance de la concentration en atomes d'oxygène, essentielle dans cette étude, n'est pas aisée ; nous avons utilisé pour ce dosage une méthode adaptée de celle de WREDE et HARTECK.

Les vitesses de réaction de l'oxygène atomique ont été déterminées en faisant varier le plus grand nombre possible de paramètres (température, pression, traitements thermiques préalables). Nous avons essayé de voir également dans quelle mesure la vitesse de réaction avec l'oxygène moléculaire est accrue par la présence d'une certaine concentration d'atomes d'oxygène. En outre, des expériences de désorption consécutives à des combustions ont été effectuées afin d'obtenir des renseignements sur la constitution des oxydes de surface formés par l'oxygène atomique.

Enfin, l'ensemble de nos résultats nous a normalement conduit à discuter les ébauches de mécanisme qui ont été proposées pour la combustion. A défaut de pouvoir présenter un mécanisme complet et définitif, nous avons confirmé et précisé certains concepts.

Quelques faits caractéristiques observés au cours de ce travail ont été signalés dans des notes aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (10).

Ière PARTIE

METHODE EXPERIMENTALE

Plan

1° - DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

a - Schéma Général

b - Introduction de l'oxygène

c - Mise en place de l'échantillon

d - Dosage des produits

2° - PRODUCTION DES ATOMES

- Mesure de la pression partielle d'oxygène atomique

3° - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE

4° - PRODUITS UTILISES

a - Gaz

b - Carbones

Remarque sur la détermination des surfaces.

o o

o

METHODE EXPERIMENTALE

1° - DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

a - Schéma Général

L'appareil utilisé pour la présente étude est dans son ensemble analogue à celui qui a servi à L. BONNETAIN (11) dans ses travaux sur le rôle des oxydes de surface lors de la combustion du graphite dans l'oxygène moléculaire. Il a subi cependant quelques modifications afin de soumettre le courant d'oxygène à la décharge électrique.

Le schéma général de l'appareil est donné sur la figure I.

Les canalisations sont en tubes de verre pyrex soudés, de diamètre moyen 12 mm. Certains auteurs (12) (13) ayant constaté les effets perturbateurs des graisses à robinet sur les réactions du Carbone, nous avons adopté les vannes à mercure, commandées par bobines électromagnétiques, qui permettent, par des manoeuvres instantanées, d'isoler ou de relier les différentes parties de l'appareil entre elles selon le type d'expérience en cours. Sept pièges en U disposés au long des canalisations sont éventuellement refroidis à environ - 190°C par des bains d'air liquide ou d'azote liquide pour recueillir les produits et à - 78°C par un mélange carboglace-acétone pour condenser les vapeurs de mercure.

Le schéma du four à combustion en silice ou "tube laboratoire" est donné sur la figure 2. La décharge électrique se fait au niveau du tube T_1. L'échantillon est introduit dans le tube T_2 par son extrémité en pyrex. Les gaz issus de la réaction ainsi que la fraction d'oxygène qui n'a pas réagi s'échappent par T_3. Un tube capillaire de 1 mm de diamètre empêche la diffusion des atomes ou molécules vers l'amont du tube T_1.

Lors des expériences effectuées à des températures supérieures à celles du laboratoire, un four électrique (CHENEVARD à régulateur thermostatique) qui permet d'atteindre 1250°C entoure les tubes T_2 et T_3.

La température de l'expérience est mesurée par un thermocouple chromel-alumel fixé à l'extérieur sur le tube laboratoire au niveau de l'échantillon

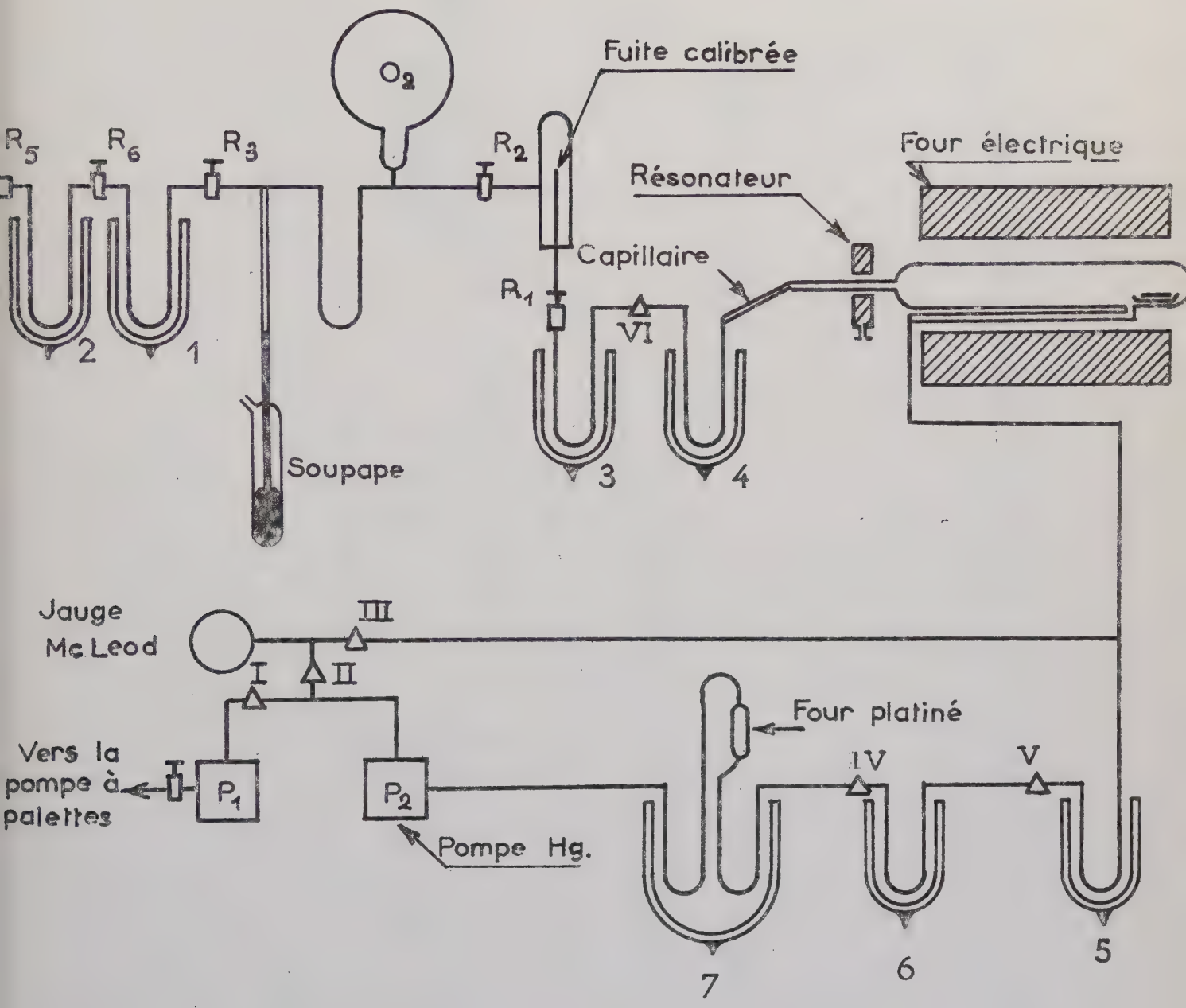


FIGURE 1 _ SCHEMA GENERAL DE L'APPAREIL

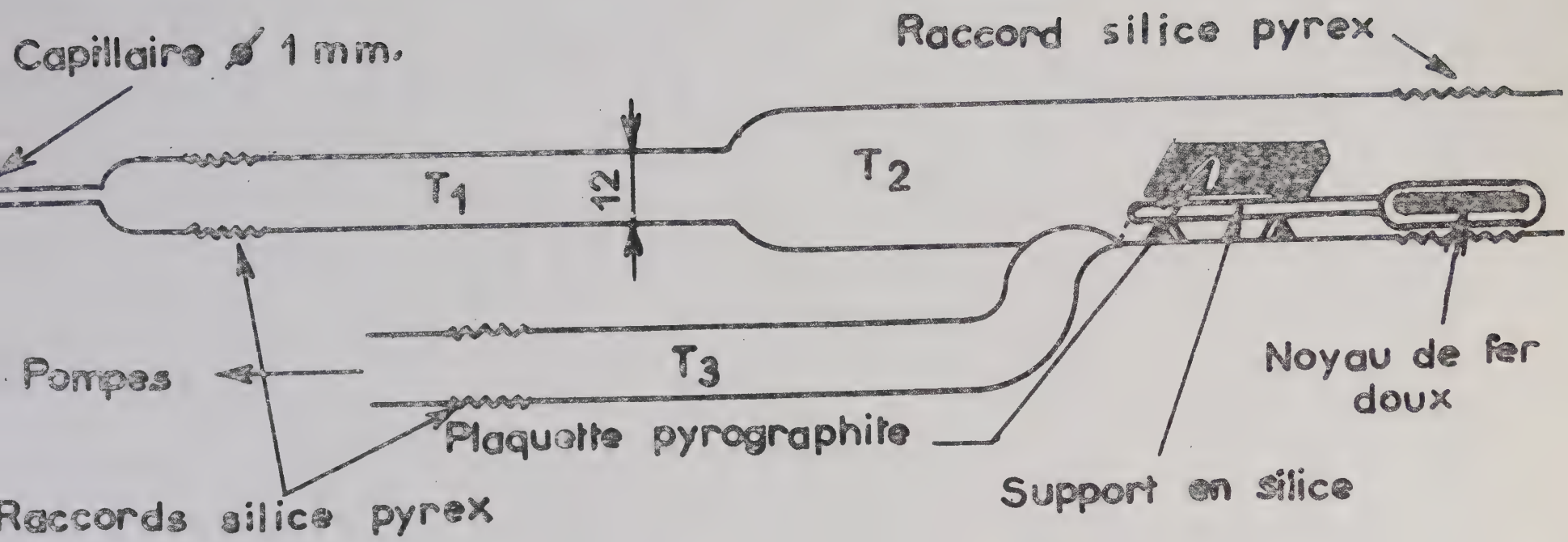


Fig.2 _ Four à combustion ou "Tube de laboratoire" en silice

et relié à un potentiomètre (MECI, type ESPM) muni d'un dispositif compensateur de soudure froide.

La pompe à diffusion de mercure P_1 sert à évacuer les gaz de l'ensemble de l'appareil jusqu'à des pressions résiduelles illisibles à la jauge de McLEOD ; par contre, la pompe P_2 également à diffusion de mercure, a essentiellement pour rôle de refouler dans un volume étalonné comprenant la jauge de McLEOD les gaz que l'on veut doser quantitativement ; la méthode de dosage utilisée est donc manométrique.

Etant donné les faibles quantités de gaz que l'on mesure dans chaque expérience, on s'est assuré que les quantités désorbées par les parois des différentes parties de l'appareil sont négligeables par rapport aux quantités produites par la combustion.

b - Introduction de l'oxygène

L'oxygène utilisé est stocké dans un ballon de 6 l. afin de réduire les variations de pression dues à sa consommation progressive. Par passage à travers une fuite capillaire, on obtient un débit constant sous une pression faible. Avec un jeu de fuites et en faisant varier la pression du ballon de réserve par condensation d'une partie de l'oxygène dans le piège I refroidi à - 190°C, il est possible de régler la pression à une valeur comprise entre 10^{-3} et 5×10^{-1} mmHg au niveau du tube laboratoire.

Il est à noter qu'après la fuite capillaire, l'oxygène qui a été au contact de la graisse des robinets, traverse le piège 3 refroidi à - 190°C où les gaz condensables sont arrêtés (CO_2 + H_2O et hydrocarbures à partir de C_3) avant d'entrer dans la partie de l'appareil où se produit la combustion.

c - Mise en place de l'échantillon

L'échantillon sous forme de bâtonnet, tube ou plaquette est introduit par l'extrémité du tube T_2 (à droite sur la figure 2) initialement ouverte, soit dans une nacelle en silice, soit sur un support lui-même en silice (figure 2) qui permet à l'échantillon d'être sensiblement dans l'axe du tube T_2 et laisse la même accessibilité des gaz sur toute la surface. L'extrémité de T_2 qui est en verre pyrex est ensuite fermée au chalumeau.

La position géométrique de l'échantillon est toujours soigneusement repérée par rapport à la cavité résonnante et, surtout pendant les expériences de combustion, par rapport à la décharge lumineuse. Un noyau de fer doux solidaire du support permet de déplacer aisément l'échantillon au long du tube laboratoire avec l'aide d'un aimant.

d - Dosage des produits

Le gaz carbonique formé au cours de la combustion est condensé en totalité dans le piège 6 refroidi à environ - 190°C.

L'oxyde de carbone est oxydé par passage dans un tube de silice recouvert intérieurement d'un dépôt de platine chauffé à 450°C, puis condensé dans deux pièges de part et d'autre du four à platine. Nous avons effectué des expériences annexes dans le but de vérifier que l'oxyde de carbone est bien totalement oxydé en un seul passage sur le platine. Il est à noter que le four en platine retient une quantité d'oxygène non négligeable à l'état chimisorbé capable d'oxyder une partie de l'oxyde de carbone sans apport d'oxygène gazeux.

Les quantités de CO_2 ainsi condensées sont envoyées séparément grâce au jeu de vannes dans le volume étalonné comprenant la jauge de McLeod, après réchauffage des pièges correspondants.

Cette méthode de dosage manométrique est très sensible et permet la détermination de quantités très faibles de produits de la réaction ; en effet, comme l'espace étalonné comprenant la jauge de McLeod a un volume d'environ 400 cm^3, une pression de 36.10^{-4} mm Hg correspond à la combustion d'un microgramme de carbone. Nous pouvons donc mesurer des avancements infimes de la réaction de l'oxygène, sous forme excitée ou non, avec le carbone. Corrélativement, il est possible d'effectuer un très grand nombre d'expériences sur un même échantillon qui reste dans l'appareil, sans provoquer une consommation sensible de celui-ci (perte de masse de quelques % du total).

2° - PRODUCTION DES ATOMES

Une décharge électrique a lieu au niveau du tube T_1 qui est entouré par un résonateur excité en hyperfréquence, et provoque la dissociation partielle des molécules d'oxygène en atomes ainsi que la formation d'autres espèces actives. Sans vouloir entrer dans le détail des phénomènes qui ont lieu dans un gaz soumis à la

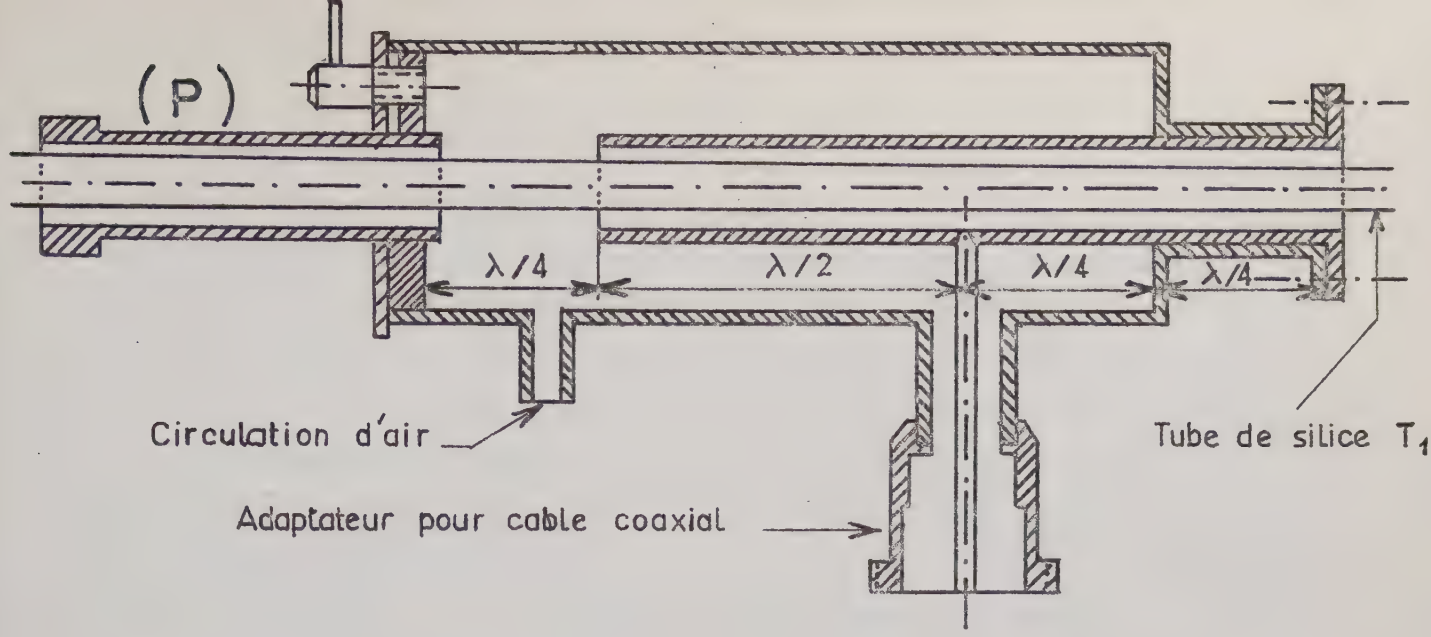


Fig. 3 CAVITE RESONNANTE A
(Modèle Peyron)

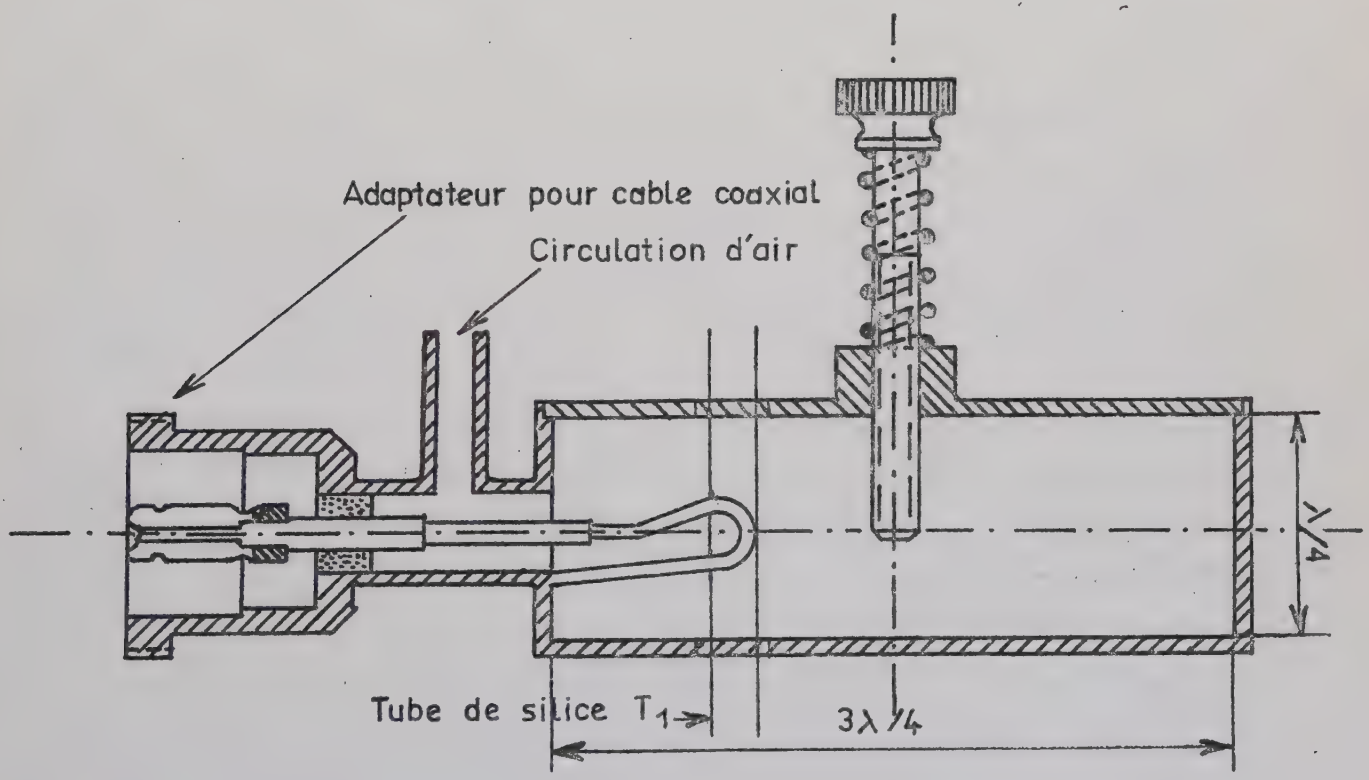


Fig. 4 CAVITE RESONNANTE B
(Modèle Broida)

décharge, nous rappellerons que, sous l'effet des champs magnétique et électrique, certaines molécules sont ionisées. La recombinaison des électrons avec les molécules ionisées libère suffisamment d'énergie pour donner finalement soit des molécules dans un état excité, soit des atomes. Ce bref rappel montre que de nombreuses espèces actives peuvent être présentes dans un gaz soumis à la décharge électrique ; cette question sera discutée en détail ultérieurement (IIIème Partie, Chapitre I, 3).

Le générateur d'hyperfréquence est un appareil fonctionnant dans la bande de 2450 $Mc.s^{-1}$, construit par la firme Deutsch Elektronik (Berlin Wilmersdorf). Les hyperfréquences sont produites par un magnétron dont la puissance de sortie est d'environ 200 watts ; cette puissance est réglable de façon continue.

Au cours de ce travail, deux types de résonateurs*, A et B, ont été utilisés ; ils sont représentés sur les figures 3 et 4 (14), (15). Le résonateur A, de longueur égale à la longueur d'onde λ du courant électrique excitateur a la forme de deux tubes coaxiaux. Le tube externe est muni d'un adaptateur pour recevoir le câble venant du générateur. Le tube intérieur est coupé à $\lambda/4$ de l'autre extrémité de la cavité afin de ménager un espace dans lequel se produit la décharge. De chaque côté de la cavité, des prolongements de longueur égale à $\lambda/4$ limitent la fuite vers l'extérieur d'une partie de la puissance haute fréquence. Le prolongement (p) est vissé sur le flasque formant le fond de la cavité pour permettre le meilleur accord (réglage fin qui permet d'améliorer l'accord suivant la nature et la forme du tube de quartz et aussi la pression du gaz soumis à la décharge). Un bon contact entre les différentes parties de la cavité est indispensable si l'on veut éviter les échauffements locaux qui nuiraient au rendement.

Le résonateur B a la forme d'une boîte cylindrique de diamètre égal aux trois-quarts de la longueur d'onde et de hauteur égale au quart de celle-ci; un passage excentré lui permet d'être traversé par le tube de silice T_1. Il possède aussi un système de réglage fin, grâce à un bouton moleté, pour avoir le meilleur accord de résonance.

Il est prévu dans ces deux types de cavité résonante un ajutage permettant d'envoyer un courant d'air comprimé frais pour évacuer des calories issues de la décharge et ainsi diminuer les échauffements. Les résonateurs utilisés ne nous ont pas permis d'opérer sous des pressions inférieures à $5\ 10^{-2}$ mm Hg.

* Les cavités résonantes A et B ont été mises au point dans le Laboratoire de Chimie Physique de Monsieur le Professeur PEYRON. Nous remercions vivement Monsieur le Professeur PEYRON de ses précieux conseils et d'avoir mis à notre disposition les deux cavités résonantes qui nous ont permis d'effectuer cette étude.

- MESURE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE ATOMIQUE

Pour déterminer la pression partielle d'oxygène atomique au niveau de l'échantillon, nous utilisons un dispositif fonctionnant suivant le même principe que les jauges de WREDE (47) et HARTECK (48) mais de réalisation différente puisqu'il comporte une pastille frittée en pyrex (49).

Le principe préconisé par WREDE et HARTECK est le suivant : une enceinte I contenant les atomes sous la pression P_A à mesurer en présence des molécules M, communique avec une enceinte I' par un orifice dont le diamètre est inférieur au libre parcours moyen des atomes et des molécules. Dans l'enceinte I', il n'y a que des molécules à cause de la présence d'un catalyseur très actif qui provoque la recombinaison des atomes. En régime stationnaire les pressions totales P et P' dans les deux enceintes sont différentes ; l'écart entre P et P' permet de déduire la pression partielle P_A.

Au lieu d'un orifice percé dans une paroi mince, on peut relier les deux enceintes soit par un capillaire long soit par une pastille frittée.

La théorie du fonctionnement de ces divers dispositifs peut se résumer comme suit :

En régime de KNUDSEN, l'équilibre est atteint lorsque la somme des flux massiques à travers l'orifice est nulle. Les expressions des flux J_A et J_M dûs respectivement à la diffusion des atomes et des molécules peuvent s'écrire :

$$J_A = k. \bar{v}_A \quad A. \triangle p_A$$

$$J_M = k. \bar{v}_M \quad M. \triangle p_M$$

A est la masse atomique et M la masse molaire (2 A = M)

$\triangle p_A$ est l'écart entre les pressions partielles des atomes dans l'enceinte I et dans l'enceinte I'.

$\triangle p_M$ est l'écart entre les pressions partielles des molécules dans l'enceinte I et dans l'enceinte I'.

$\bar{v}_A$ et $\bar{v}_M$ sont les vitesses moyennes des atomes et des molécules calculées d'après la théorie cinétique des gaz ($\bar{v}_A = \bar{v}_m \sqrt{2}$)

k est un coefficient dépendant de la géométrie de l'orifice.

La condition d'équilibre s'écrit $\overrightarrow{J_A} + \overrightarrow{J_M} = 0$ et devient après élimination du facteur k :

$$\bar{v}_A . A . \Delta p_A - \bar{v}_M \; M \Delta p_M = 0$$ (les flux J_A et J_M sont de sens opposés).

A partir de cette expression il est facile d'établir la formule

$$\left[1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right] P_A = P - P'$$

qui permet de connaître P_A, les pressions P et P' étant obtenues par mesure directe.

Ainsi sur le principe même, les trois réalisations, orifice percé dans une paroi mince, capillaire et pastille frittée, sont équivalentes.

Les pastilles frittées utilisées lors de mesures de concentration de l'oxygène atomique sont préalablement empoisonnées par un film d'acide phosphorique dans le but de diminuer la recombinaison des atomes à l'intérieur de la pastille.

En l'absence de l'échantillon de carbone, la quantité d'atomes mesurée à 15 cm de l'extrémité de la décharge lumineuse correspond à une dissociation d'environ 10% du courant d'oxygène moléculaire sous une pression moyenne totale de $1,5\ 10^{-1}$ mm Hg.

Le pourcentage d'oxygène dissocié diminue lorsque la pression du courant gazeux augmente et par exemple n'est plus que d'environ 5% sous $3,5\ 10^{-1}$ mm Hg.

3° - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE

Préalablement à toute expérience, on s'assure que la température de l'échantillon est bien constante, et que la pression régnant dans l'appareil est inférieure à 10^{-4} mm Hg. Les pièges P_5 et P_4 sont constamment refroidis à - 78°C pour éviter la présence des vapeurs de mercure dans la zone réactionnelle (à l'exception de quelques expériences spécialement mentionnées, (IIIème Partie, Paragraphe II D) ; des réchauffements quotidiens de cette zone à l'aide d'un chalumeau sont d'ailleurs effectués pour parvenir à cette condition essentielle.

De par son principe, l'appareil ne permet d'effectuer que des expériences discontinues selon le mode opératoire que nous allons décrire : Après avoir refroidi les pièges P_3, P_6, P_7 à la température de l'air liquide et ouvert les vannes I, II, IV, V,

VI, l'ouverture des robinets R_1 et R_2 a pour résultat de provoquer un courant d'oxygène moléculaire à travers la fuite calibrée et dans l'appareil ; le régime permanent d'écoulement est atteint en moins d'une minute. On déclenche le générateur préalablement mis en état de fonctionnement. L'instant où la décharge lumineuse apparaît est pris comme début de l'expérience ; la fin de l'expérience est l'instant où la décharge disparaît après commutation d'un interrupteur. Le courant d'oxygène est supprimé par fermeture de R_1 et R_2 et les gaz restant dans l'appareil sont évacués. Lorsque la pression résiduelle dans l'appareil est inférieure à 10^{-5} mm Hg, le dosage des produits est effectué. Les vannes I, III, V, IV et VI, sont fermées et le piège P_7 est réchauffé à température ambiante ; CO_2 provenant de l'oxydation du CO dans le four à platine est refoulé par la pompe P_2 dans le volume étalonné (400 cm^3) comprenant la jauge de McLeod. La mesure de cette pression de CO_2 permet de connaître la quantité de CO qui s'est formée pendant la durée de l'expérience. Cette quantité de gaz est évacuée. Ensuite, les vannes I, III, V, VI sont fermées et la quantité de CO_2 contenue dans le piège 6 est mesurée par une manipulation semblable.

Pour connaître la pression régnant à la sortie du four à combustion pendant l'expérience, la vanne II est fermée et le four est mis en communication avec la jauge de McLeod par la vanne III.

Tout l'appareil étant évacué, une nouvelle expérience peut être effectuée.

Les combustions avec l'oxygène moléculaire se déroulent suivant un mode opératoire analogue en l'absence de décharge ; la durée des expériences est déterminée par l'intervalle de temps qui sépare l'ouverture et la fermeture des robinets R_1 et R_2.

4° - PRODUITS UTILISES

a - Gaz : A part quelques expériences initiales effectuées avec de l'oxygène de qualité courante purifié par condensation et évaporation dans l'appareil, nous avons employé de l'oxygène qualité "u".

Quelques expériences ont été effectuées aussi avec de l'oxygène contenant volontairement quelques % d'azote.

b - Carbones : Nous avons utilisé trois types de carbone très différents :

- Un graphite pour spectroscopie,
- un pyrographite recuit à 3000°C,
- un carbone vitreux.

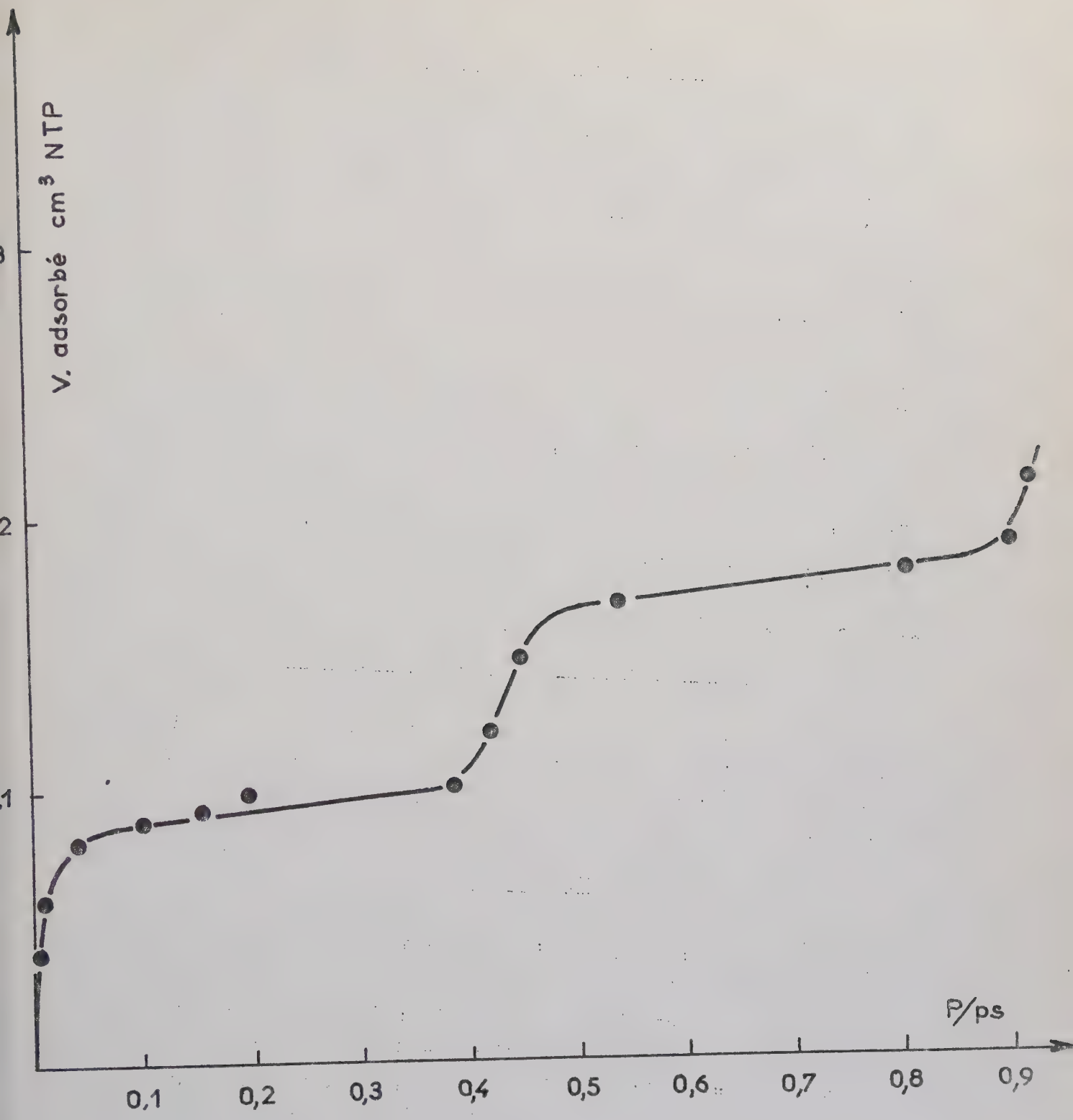


FIGURE-5 - ISOTHERME D'ADSORPTION DU KRYPTON
UR UN ECHANTILLON BRUT DE GRAPHITE POUR SPECTROSCOPI

Poids de l'échantillon : 585 mg.

Le graphite pour spectroscopie a été fourni par la Société"Le Carbone Lorraine" (réf. 5501/PT) ; il s'agit bien entendu d'un graphite polycristallin relativement pur (teneur en cendres inférieure à 10 ppm) qui se présente sous forme de baguette de 5 mm de diamètre ; sa surface spécifique initialement d'environ 0,8 $m^2.g^{-1}$ passe à 2,2 $m^2.g^{-1}$ après combustion avec l'oxygène moléculaire.

Le pyrographite provient d'un dépôt de pyrocarbone formé par décomposition d'un carbure d'hydrogène au contact d'une paroi ; ce dépôt a été ensuite porté à 3000°C ce qui a provoqué la graphitation du carbone ; cet échantillon fait partie de ceux étudiés par le Groupe Français d'Etudes des Carbones et est répertorié sous le symbole GFEC N° P1. A l'échelle macroscopique, un tel pyrographite présente une grande anisotropie qui se révèle par le clivage possible des échantillons suivants une certaine direction de plans. Ainsi, en première approximation, les feuillets graphitiques de ce corps sont parallèles entre eux; il ne s'agit cependant pas d'un monocristal, car l'orientation cristalline n'est pas strictement la même dans tout un plan de clivage (19). Les échantillons de pyrographite utilisés ont été découpés dans une même plaque dont les couches extrêmes ont été éliminées par clivage (teneur en cendres de l'ordre de 10 ppm). Les mesures de surface suivant la méthode décrite ci-après ont conduit à des valeurs de surfaces spécifiques d'environ 0,01 $m^2.g^{-1}$.

Le carbone vitreux est une variété nouvelle de carbone récemment commercialisée, ayant l'aspect d'un verre coloré en noir ; l'échantillon utilisé a été fourni par la Société "Le Carbone Lorraine" (réf. 6.927). Ce carbone de densité apparente 1,5 est un produit très dur qui raye le verre ; par ailleurs, il offre une grande résistance à la corrosion chimique et supporte de brusques variations de température sans se craqueler. Les diverses variétés de carbone vitreux auraient une microporosité fermée et ainsi une surface spécifique totale accessible qui serait faible (19), le tube de carbone vitreux que nous avons utilisé a une surface brute non négligeable de l'ordre de 0,3 $m^2.g^{-1}$ (toutefois, sous 150 $kg.cm^{-2}$ sa perméabilité au mercure est nulle). A la suite d'un traitement préalable dans un courant de chlore à 1200°C, sa surface est passée à 0,5 $m^2.g^{-1}$ et après corrosion par l'oxygène moléculaire à 1 $m^2.g^{-1}$. La teneur en cendres du carbone vitreux est environ de 50 à 100 ppm.

D'une façon générale, avant d'être introduits dans notre appareil, tous ces échantillons de carbone ont été portés à 1200°C sous courant de chlore. Ce traitement avait pour but d'éliminer les impuretés qui pouvaient souiller leur surface

à la suite des manipulations ou découpages par des outils métalliques.

Remarque sur la détermination des surfaces.

La surface réelle de nos échantillons a été déterminée par adsorption de gaz à basse température suivant la méthode B.E.T.

L'adsorption de krypton à - 195°C convient pour la mesure des surfaces du graphite pour spectroscopie et du carbone vitreux ; il a été admis que la surface occupée par une molécule de krypton est de 19,2 A^2.

L'isotherme d'adsorption du krypton à - 195°C sur le graphite pour spectroscopie (fig. 5) présente une "marche" lors de la formation de la 2ème couche de molécules adsorbées, phénomène connu pour les corps lamellaires (16), (17).

Dans le cas du carbone vitreux, l'isotherme d'adsorption de krypton n'indique aucune marche lors de la formation de la 2ème couche adsorbée (fig. 6) ; de plus jusqu'à une pression relative de 0,85, il ne semble pas qu'il se produise de condensation capillaire ; au-delà de cette pression relative, la quantité adsorbée croît notablement ce qui exclut la présence d'un grand nombre de pores de dimensions moléculaires.

Le pyrographite ayant une surface réelle trop petite pour être mesurée par adsorption de krypton, il a été nécessaire de monter un autre appareil pour mesurer cette surface par adsorption de xénon (fig. 7) ; les pressions mises en jeu étant inférieures à 10^{-3} mm Hg, il est nécessaire d'obtenir un vide statique très poussé par utilisation de vannes à mercure au lieu de robinets et chauffage préalable de tout l'appareil au chalumeau. Le mode opératoire a été emprunté à X. DUVAL (12). L'échantillon est placé sur une palette. Lorsque le dégazage de l'appareil est jugé suffisant, le piège T est refroidi par l'azote liquide jusqu'à un trait de repère. Une certaine quantité de xénon est introduite dans l'appareil et la pression qui s'établit est mesurée à la jauge de McLeod. La palette qui est solidaire d'un noyau de fer, est alors déplacée, ce qui provoque la chute de l'échantillon au fond du piège T. Après quelques instants, on lit de nouveau la pression de xénon. La variation de pression correspond alors strictement à l'adsorption d'une certaine quantité de xénon. Ce dispositif permet d'obtenir commodément qu'un point de l'isotherme, c'est pourquoi, il convient de bien ajuster la quantité de xénon introduite de telle sorte que la pression finale corresponde sensiblement à une pression relative de 0,1

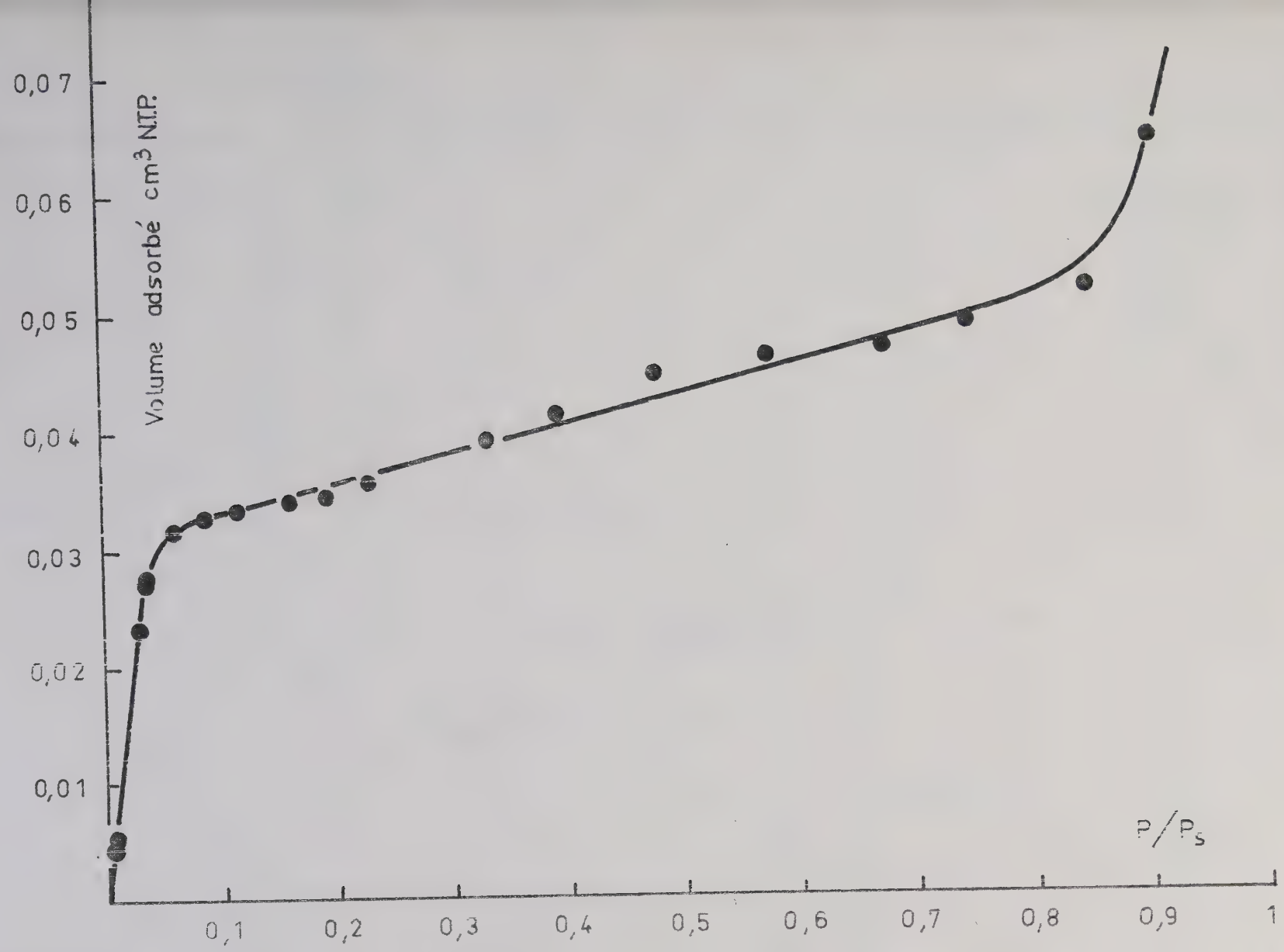


FIGURE 6 - ISOTHERME D'ADSORPTION DE KRYPTON SUR UN ECHANTILLON DE CARBONE VITREUX

préalablement traité au chlore à 1200° centigrades

poids de l'échantillon 298 mg.

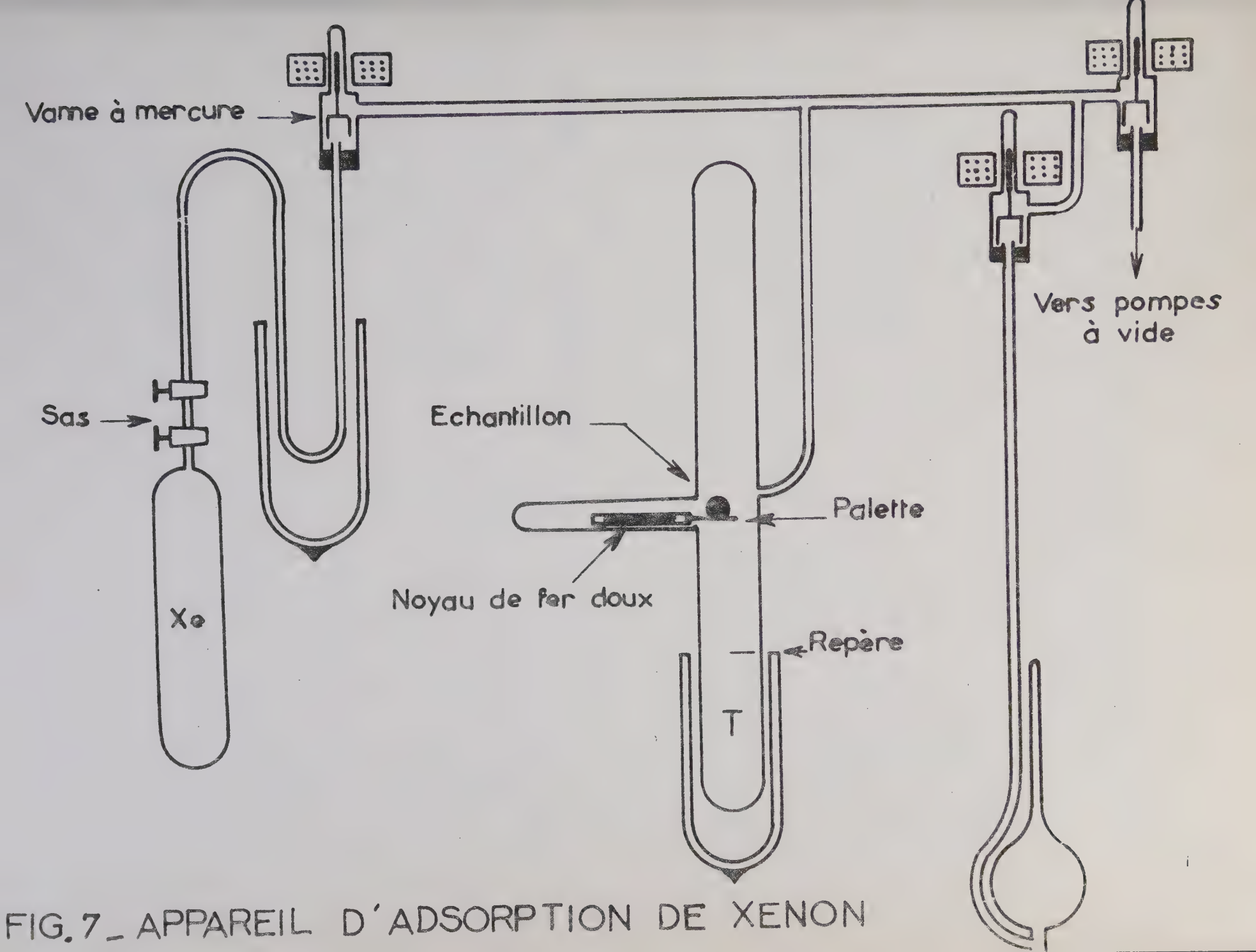


FIG. 7 _ APPAREIL D'ADSORPTION DE XENON

on sait en effet qu'en général, sous cette pression la quantité adsorbée correspond au recouvrement complet de la surface par une seule couche de molécules.

Nous avons pris 30 $\mathring{A}^2$ comme surface occupée par l'atome de xénon et $2,6.10^{-2}$ mm Hg pour sa pression de vapeur saturante à - 187°C, température de l'adsorption. Les valeurs expérimentales de pressions de vapeur saturante à - 195°C du xénon et du krypton dans une ampoule scellée d'environ 10 cm^3 reliée à la jauge de McLeod par un capillaire de 3 mm de diamètre sont respectivement de $1,8.10^{-3}$ et 1,7 mm Hg en accord avec celles données dans la littérature (19) qui sont de $1,9.10^{-3}$ et 1,78 mm Hg. Dans le tableau I sont rapportés les résultats sur les essais de mesure de surface des pyrographites P_3 et P_2. P_3, de masse 0,6 g. et de surface apparente 5,8 cm^2, n'a pas subi de combustion avec l'oxygène, mais seulement un traitement au chlore à 1200°C. P_2, de masse initiale 0,376 mg et de surface apparente 5 cm^2, a subi à la fois des combustions à des températures élevées avec O_2 moléculaire et O_2 soumis à la décharge. Connaissant le volume de xénon adsorbé, nous calculons facilement la surface recouverte par la relation suivante :

$$S_{cm^2} = 8,3.10^4 \, V_{ads} \, (cm^3)$$

TABLEAU I - SURFACE DES ECHANTILLONS DE PYROGRAPHITE

ECHANTILLON	ESSAI	VOLUME ADSORBE cm^3 NTP	PRESSION D'EQUILIBRE (mm Hg)	p/ps	S CALCULEE (cm^2)
P_3	1er	$0,58.10^{-3}$	38.10^{-4}	0,146	48 cm^2
	2ème	$0,68.10^{-3}$	25.10^{-4}	0,096	56 cm^2
	3ème	$0,7 .10^{-3}$	26.10^{-4}	0,1	58 cm^2
P_2	1er	$0,56.10^{-3}$	34.10^{-4}	0,13	47 cm^2
	2ème	$0,6 .10^{-3}$	43.10^{-4}	0,16	50 cm^2

Ces deux résultats sont en accord avec ceux d'autres chercheurs (18) qui ont trouvé que le pyrographite a une surface spécifique de l'ordre de 0,01 $m^2 g.^{-1}$.

IIème PARTIE

REACTIONS AVEC L'OXYGENE MOLECULAIRE

Plan

INTRODUCTION

I - EXPERIENCES DE COMBUSTION

1° - Résultats préliminaires

2° - Evolution de la vitesse totale de combustion

3° - Relations entre V_{CO} et V_{CO_2} (influence de la Température et de la Pression d'oxygène)

4° - Vitesses stationnaires

5° - Paramètres cinétiques fondamentaux

- Energie d'activation
- Ordre de la réaction

II - EXPERIENCES DE DESORPTION

1° - Dégazage à hautes températures

2° - Désorptions isothermes.

o o

o

REACTIONS AVEC L'OXYGENE MOLECULAIRE

INTRODUCTION

Ces expériences avec l'oxygène moléculaire ont été réalisées principalement pour mettre à l'épreuve le dispositif expérimental utilisé et aussi pour disposer de résultats qui permettent de bien mettre en évidence les caractères cinétiques particuliers de la réaction avec l'oxygène atomique. En fait il a été possible de dépasser ces objectifs, car nous avons opéré avec des échantillons de carbone différents de nos prédécesseurs (11). En effet, outre l'étude d'un graphite pour spectroscopie dont le comportement au cours des réactions d'oxydation sous basses pressions est bien connu, nous avons étudié la combustion d'un pyrographite et d'un carbone vitreux ; pour ces deux types de carbone et en particulier pour le dernier, les travaux publiés relatifs à leur oxydation sont peu nombreux. Enfin, dans tous les cas, le domaine de pression et de température est plus étendu que dans les travaux antérieurs. Ainsi les combustions ont été effectuées sous des pressions d'oxygène comprises entre 4.10^{-2} et 3.10^{-1} mm Hg alors que L. BONNETAIN (11) n'avait pas dépassé 7.10^{-2} mm Hg. Si les températures ont été généralement voisines de 600°C, (la détermination des vitesses étant alors aisée avec l'appareil utilisé), la combustion du pyrographite a par contre été suivie jusqu'à la température de 1000°C.

Enfin, pour disposer du maximum de renseignements sur le comportement des carbones soumis à l'oxydation, des expériences de désorption ont été réalisées en alternance avec les expériences de combustion.

I - EXPERIENCES DE COMBUSTION

1° - Résultats préliminaires

Après avoir rappelé ci-dessus les conditions utilisées dans ces expériences, on fera quelques remarques avant d'exposer les résultats obtenus.

En accord avec des observations antérieures (11), un nouvel échantillon introduit dans l'appareil doit être brûlé quelques temps avant de donner des résultats reproductibles ; en effet, malgré des consommations infimes de la masse, la surface évolue notablement pendant les premières expériences. Les surfaces développées lors

de ces combustions sous basse pression suivies de dégazages à 900°C sont plus grandes, à même degré d'avancement, que les surfaces développées par combustion dans l'air sous la pression atmosphérique ; en effet, après une consommation en masse de 1 %, la surface BET du graphite pour spectroscopie passe de 0,8 $m^2.g^{-1}$ à 2,2 $m^2.g^{-1}$ puis n'évolue plus, alors que nous avons constaté un développement comparable de surface avec un graphite répertorié sous le symbole GNEC 1 seulement après que la réaction ait atteint un degré d'avancement de 30 % avec l'air atmosphérique.

Par ailleurs, nous avons vérifié de nouveau que CO et CO_2 sont des produits primaires de la combustion si l'oxygène utilisé est bien sec. Ces expériences de contrôle ont été effectuées avec le carbone vitreux à 600°C sous $1,2.10^{-1}$mm Hg en doublant la pression partielle de CO (due à la combustion) au-dessus de l'échantillon par introduction de CO dans l'oxygène. CO introduit est bien retrouvé sous cette forme (à 5% près) après avoir été au contact du graphite. En conséquence, CO gazeux formé lors de la réaction de combustion ne subit pas d'oxydation ultérieure. Comme CO_2 ne peut à ces températures réagir avec le carbone, on en conclut que CO et CO_2 recueillis dans ces expériences sont bien des produits primaires de la réaction de combustion. Ce résultat autorise à définir séparément la vitesse de formation de CO et la vitesse de formation de CO_2 ; la somme de ces deux vitesses correspond à la vitesse totale de combustion. D'une façon générale, les vitesses rapportées ultérieurement dans ce texte sont évaluées en microgrammes de carbone gazéifié par minute et par mètre carré BET (mesurée sur l'échantillon sorti du four à la suite d'une série d'expériences).

2° - <u>Evolution de la vitesse totale de combustion.</u>

La vitesse totale de combustion ne dépend pas seulement des conditions de température et de pression, mais aussi des traitements antérieurs subis par l'échantillon. Nous avons vérifié en particulier l'influence considérable des dégazages de l'échantillon de carbone sur les vitesses de combustion (11).

Expérimentalement ces dégazages sont réalisés en portant l'échantillon de graphite à une température supérieure ou égale à celle des expériences de combustion pendant des intervalles de temps plus ou moins longs ; dans le cas où la température est montée jusqu'à 900°C, la durée du dégazage n'est que de quelques minutes à cette température et généralement une pression très faible de l'ordre de 10^{-5}mm Hg est maintenue dans l'appareil. Ces dégazages ont pour effet essentiel de provoquer

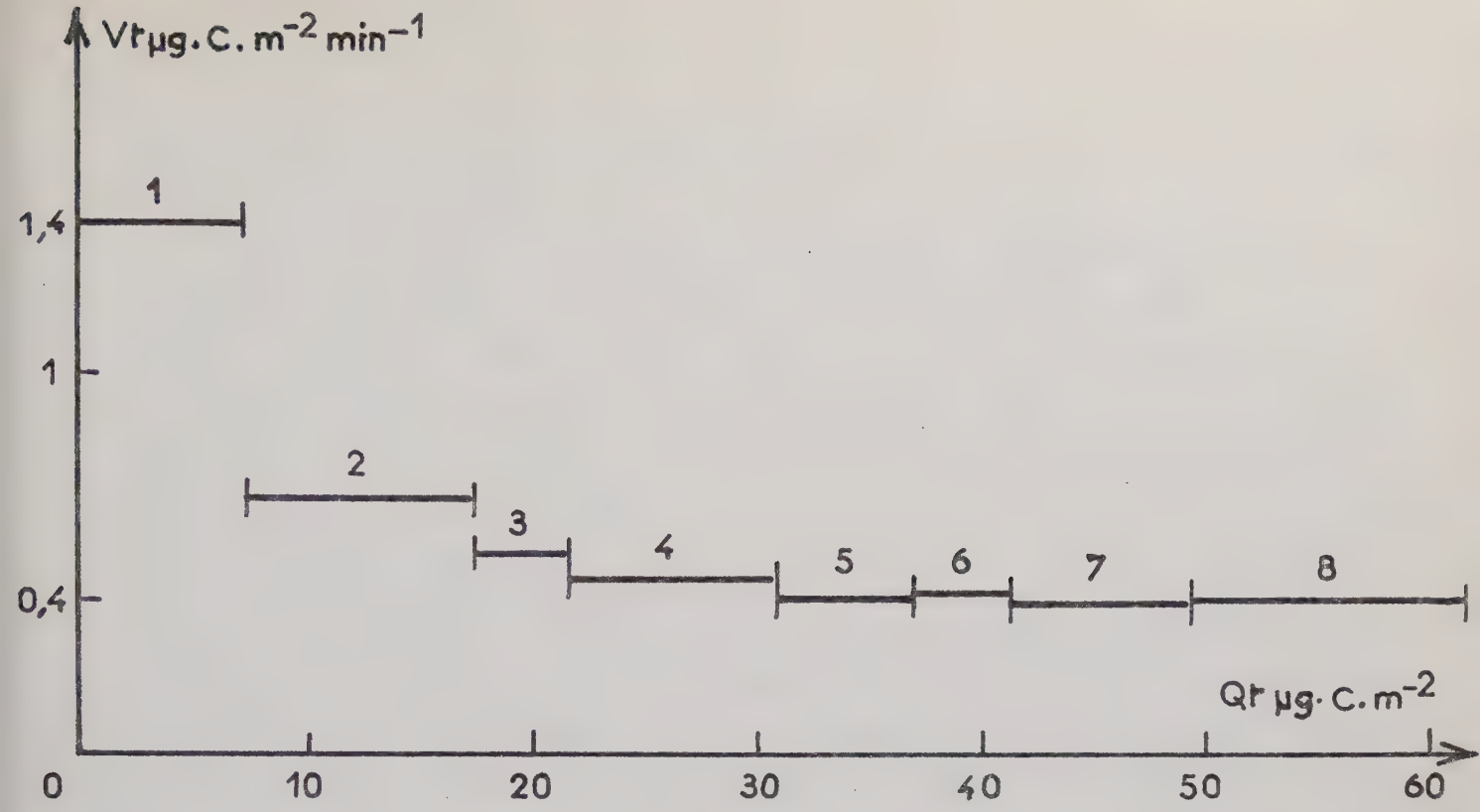


Fig.8 _ Evolution de la vitesse moyenne totale de combustion apres dégazage. (10min à 910°C., T=570°C., $P_{O_2}=2.10^{-1}$mm.Hg., graphite pour spectroscopie S_3.)

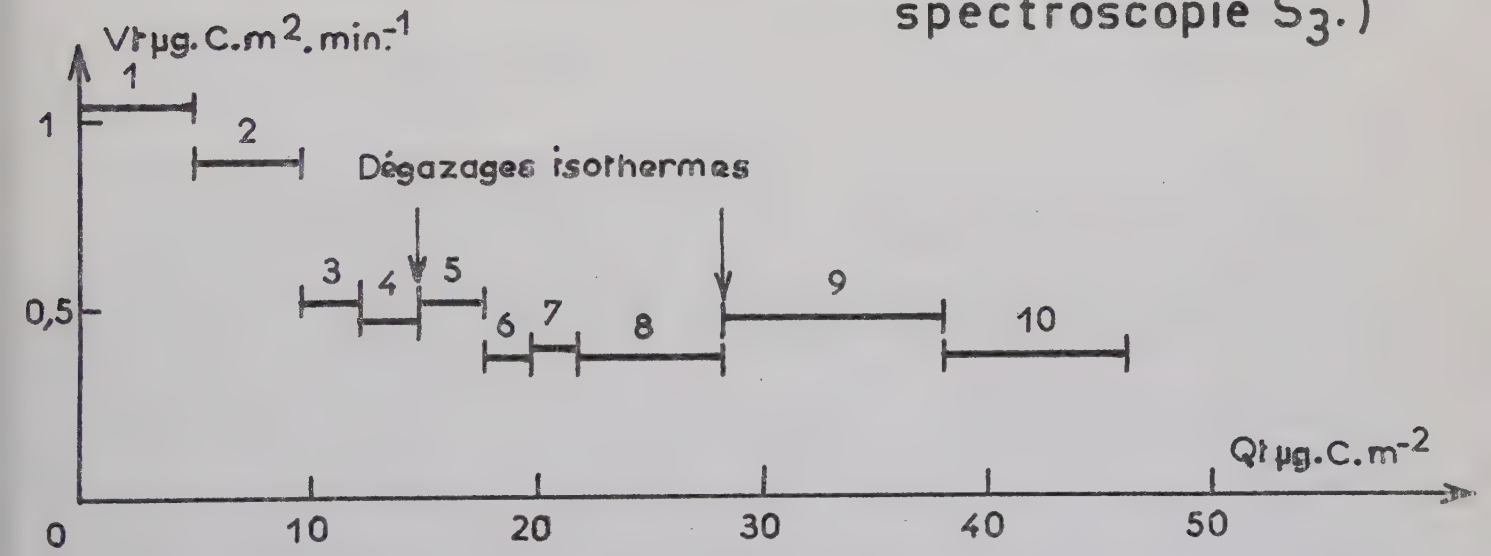


Fig. 9 _ Evolution de la vitesse moyenne totale après :

a) dégazage initial de 3h. à 700°C.

b) plusieurs dégazages à la température de combustion. Température de combustion 590°C., $P_{O_2}=2.10^{-1}$ mm.Hg., graphite pour spectroscopie S_1.

la désorption (sous forme de CO et CO_2) d'une partie ou de la totalité de l'oxygène fixé sur le carbone (19).

Après ce dégazage, l'échantillon est oxydé à une température donnée sous une pression d'oxygène fixée. On constate que la vitesse totale de combustion (seule une vitesse moyenne pendant un court intervalle de temps peut être mesurée avec notre dispositif) décroît rapidement au cours des premières expériences ; cette décroissance s'atténue peu à peu jusqu'à ce qu'une vitesse sensiblement constante soit atteinte. A ce stade, un dégazage à haute température provoque une nouvelle exaltation de la vitesse de combustion qui subit une évolution analogue. Ainsi dans le tableau 2 sont consignés des résultats obtenus avec le graphite pour spectroscopie ; ces résultats ont permis d'établir la figure 8 où la vitesse totale de combustion en microg.m^{-2} $min.^{-1}$ est représentée en fonction de la quantité totale brûlée exprimée en microg.m^{-2}. Les rapports entre les vitesses initiale et stationnaire sont légèrement inférieurs à 4, mais s'il nous avait été possible de mesurer les vitesses instantanées, il est fort probable que le rapport eût été plus grand. On a en outre constaté qu'il faut consommer environ 1/20 d'une couche complète pour retrouver une vitesse constante.

Ce phénomène d'évolution de la vitesse de combustion est retrouvé quelle que soit la température de dégazage et même si cette température est celle de la combustion (figure 9). Bien entendu les exaltations de la vitesse de combustion ne sont pas toujours quantitativement identiques ; en première approximation, plus la

TABLEAU 2

GRAPHITE POUR SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_1

Désorption préalable 15 min. à 935°C. Combustion à 590°C sous $pO_2 = 4.10^{-2}$ mm Hg.

Expérience N°	Durée en min.	Vitesse moyenne CO $\mu gC.m^{-2}.min^{-1}$	Vitesse moyenne CO_2 $\mu gC.m^{-2}.min^{-1}$	Vitesse totale moyenne $\mu gC.m^{-2}.min^{-1}$	CO/CO_2
1	5	1,04	0,4	1,44	2,6
2	5	0,52	0,24	0,76	2,17
3	15	0,44	0,21	0,65	2,11
4	20	0,29	0,192	0,48	1,5
5	10	0,24	0,168	0,408	1,45
6	20	0,256	0,168	0,424	1,5
7	30	0,264	0,16	0,424	1,6

TABLEAU 2 (Suite)

Désorption préalable 3 h à 700°C. Combustion à 590°C sous $pO_2 = 10^{-1}$ mm Hg

1	5	0,72	0,3	1,02	2,4
2	5	0,62	0,29	0,91	2,1
3	5	0,34	0,19	0,53	1,78
4	5	0,29	0,17	0,46	1,7

Désorption 1 h. 1/2 à 590°C

5	5	0,32	0,19	0,51	1,68
6	8	0,22	0,15	0,37	1,46
7	5	0,24	0,17	0,41	1,41
8	15	0,23	0,15	0,38	1,53

Désorption 14 h. à 590°C

9	20	0,30	0,20	0,50	1,5
10	20	0,25	0,17	0,42	1,47

GRAPHITE POUR SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_3

Désorption préalable 10 min à 910°C. Combustion à 570°C sous $pO_2 = 2.10^{-1}$ mm Hg.

1	5	0,8	0,6	1,4	1,33
2	15	0,34	0,34	0,68	1
3	8	0,26	0,27	0,53	0,92
4	20	0,205	0,255	0,46	0,8
5	15	0,18	0,23	0,41	0,78
6	10	0,185	0,23	0,415	0,8
7	20	0,17	0,23	0,4	0,74
8	30	0,195	0,21	0,415	0,9

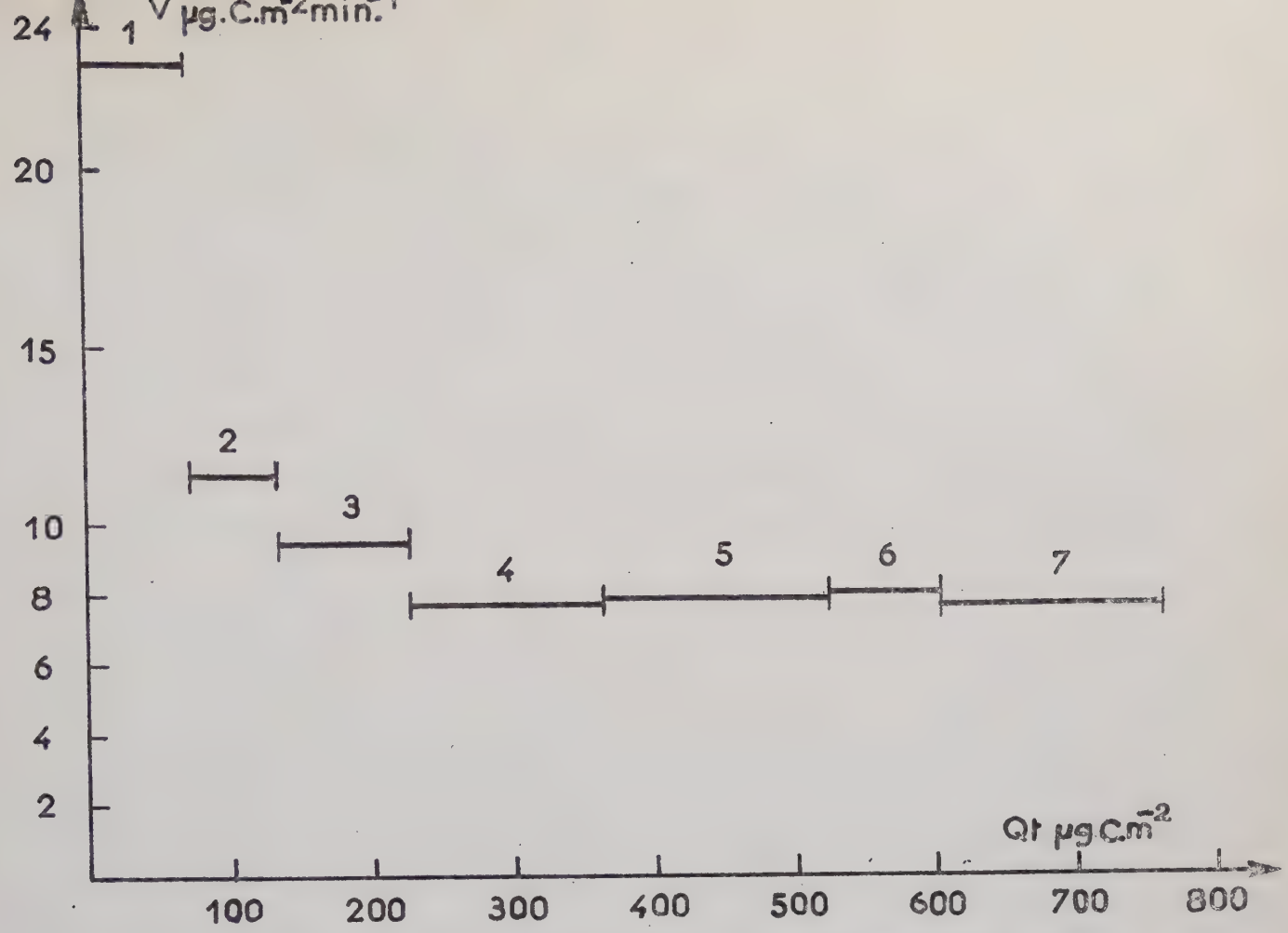


FIG.10 - EVOLUTION DE LA VITESSE DE COMBUSTION DU CARBONE VITREUX APRES DESORPTION A 830°C. T= 600°C.

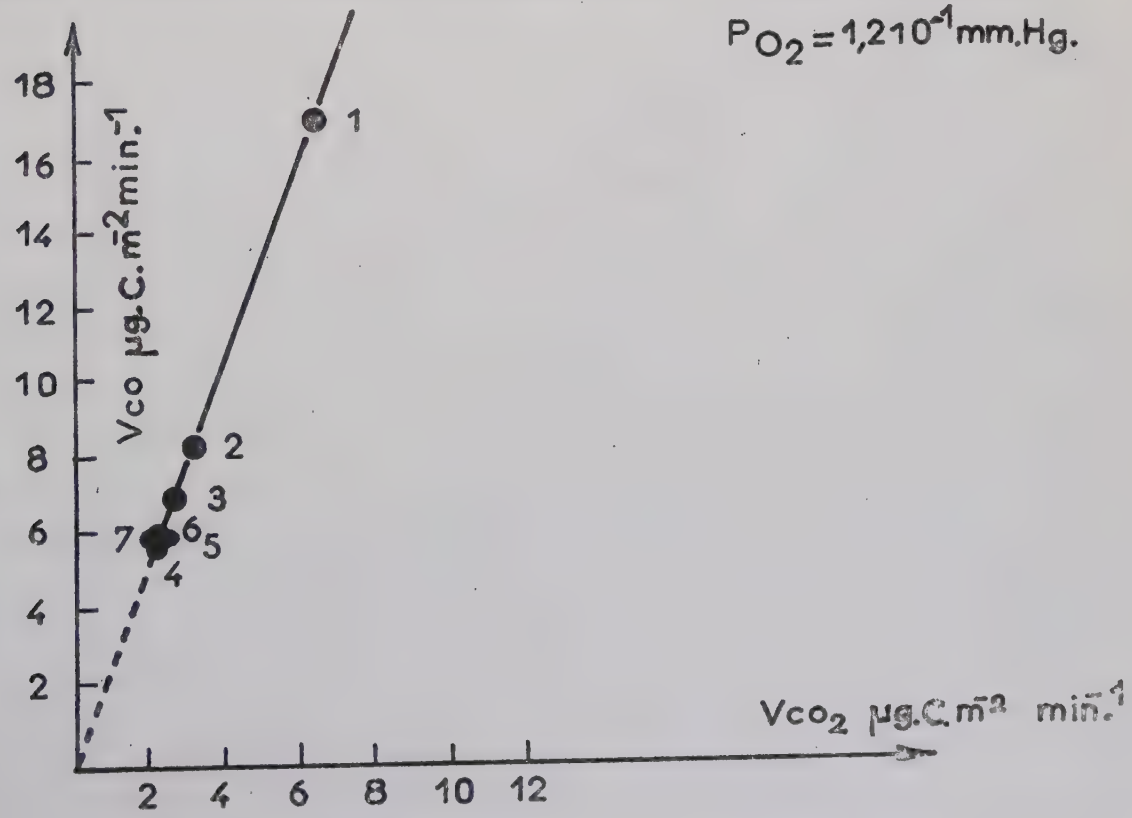


FIG.11 DROITE DE COMBUSTION - CARBONE VITREUX.T=600°

quantité totale $CO + CO_2$ recueillie pendant ces dégazages est grande et plus le rapport entre la vitesse initiale et la vitesse stationnaire est grande. Ainsi, avec l'échantillon S_3, après dégazage à 910°C et désorption d'une quantité de $CO + CO_2$ correspondant à 16 µg de carbone gazéifié, Vi/Vs est sensiblement égal à 4, alors que ce rapport n'est que de 2,5 après dégazage à 700°C et 6,2 µg de carbone gazéifié.

Dans la mesure où ils ont été obtenus avec un graphite pour spectroscopie, ces résultats ne sont qu'une confirmation des observations faites par L. BONNETAIN ([11]), les pressions d'oxygène que nous avons utilisées étant toutefois plus élevées.

Des résultats plus intéressants à signaler sont ceux qui ont été obtenus avec le carbone vitreux et le pyrographite qui n'avaient pas été examinés antérieurement.

L'influence d'un traitement thermique sous vide sur la combustion du pyrographite a été mise en évidence. Après un dégazage à 950°C, un rapport de 1,6 a été trouvé entre les vitesses initiale et stationnaire pour une série d'expériences effectuées à 610°C sous une pression d'oxygène de 0,11 mm Hg (tableau 3).

TABLEAU 3

Expérience N°	Durée minutes	V_{CO} $\mu gC.\ m^{-2}.min^{-1}$	V_{CO_2} $\mu gC.m^{-2}/min^{-1}$	V moyenne totale $\mu gC.m^{-2}.min^{-1}$	CO/CO_2
1	5	20	8	2,8	2,5
2	5	16	8	2,4	2
3	33	12,6	6,6	19,2	1,9

La combustion du carbone vitreux en particulier n'a pas à notre connaissance fait l'objet d'études détaillées. Ce carbone est très différent du graphite au point de vue structure car les diagrammes de diffraction X n'indiquent absolument aucune raie ; on serait donc en présence d'un carbone amorphe. Malgré cette différence de structure l'influence des dégazages sur les vitesses ultérieures de combustion est sensiblement la même que dans le cas des graphites. La figure 10 montre l'évolution de la vitesse de combustion après un dégazage initial à 830°C pendant une demi-heure. Les résultats des combustions du carbone vitreux sont rapportés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

CARBONE VITREUX

Combustion à 600°C sous pO_2 = 0,12 mm Hg - Désorption préalable 30 min. à 830°C.

Expérience N°	Durée en minutes	Vitesse moyenne CO $\mu gC.m^{-2}.min^{-1}$	Vitesse moyenne CO_2 $\mu gC.m^{-2}.min^{-1}$	Vitesse totale moyenne $\mu gC.m^{-2}.min^{-1}$	CO/CO_2
1	3	17,14	6,25	23,39	2,75
2	5	8,28	3,14	11,42	2,63
3	10	6,93	2,53	9,46	2,72
4	15	5,71	2,07	7,78	2,7
5	20	5,78	2,1	7,88	2,7
6	10	5,8	2,28	8,08	2,64
7	20	5,71	2,1	7,81	2,67

Combustion à 532°C sous pO_2 = 0,12 mm Hg. Désorption préalable 14 h. à 600°C.

1	3	2,36	1,1	3,46	2,1
2	6	0,91	0,45	1,36	2
3	9	0,73	0,35	1,08	2,05
4	35	0,58	0,3	0,88	1,93
5	10	0,57	0,29	0,86	1,96
6	10	0,57	0,28	0,85	2,03

Combustion à 532°C sous pO_2 = 0,065 mm Hg. Désorption préalable 1 h. à 600°C.

1	5	1,21	0,4	1,61	2,3
2	15	0,55	0,24	0,79	2,29
3	20	0,39	0,17	0,56	2,27
4	20	0,42	0,18	0,6	2,26

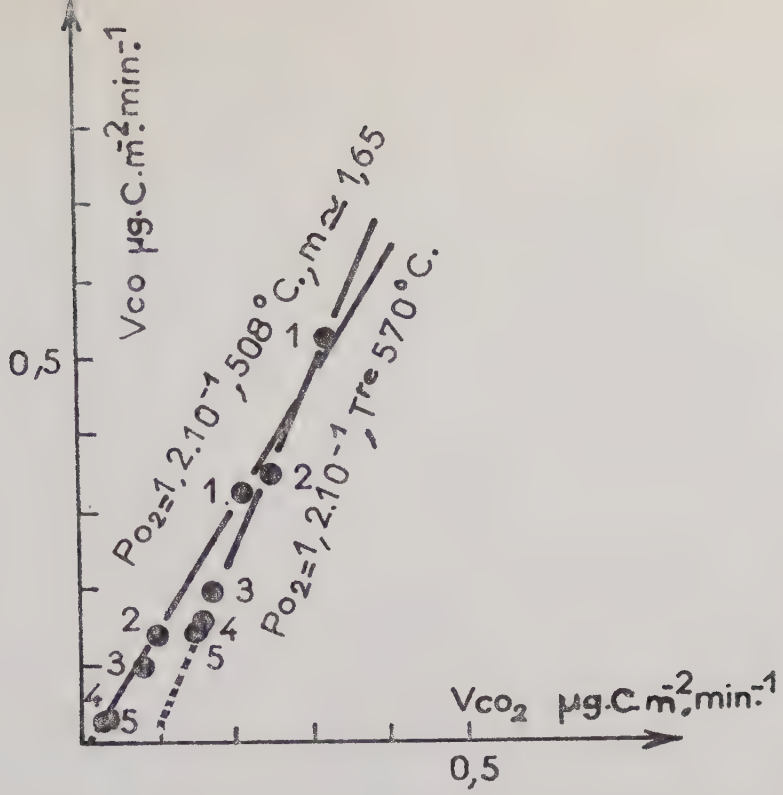


FIG.13_ DROITES DE COMBUSTION . INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

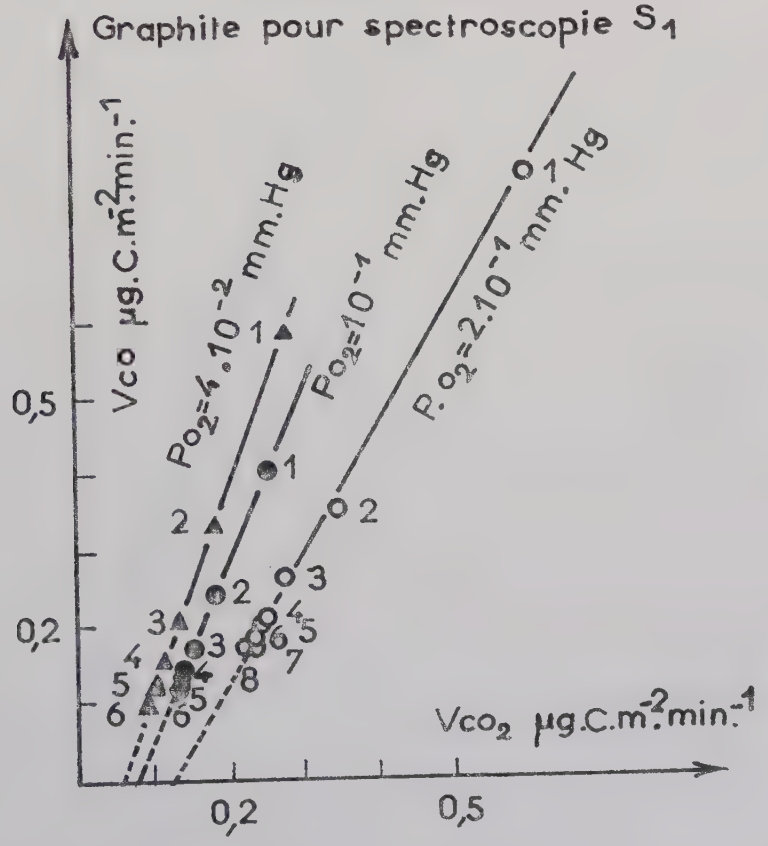


FIG.12 . DROITES DE COMBUSTION . INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA PENTE DES DROITES

Graphite pour spectroscopie S_2 . $T = 570°C$.

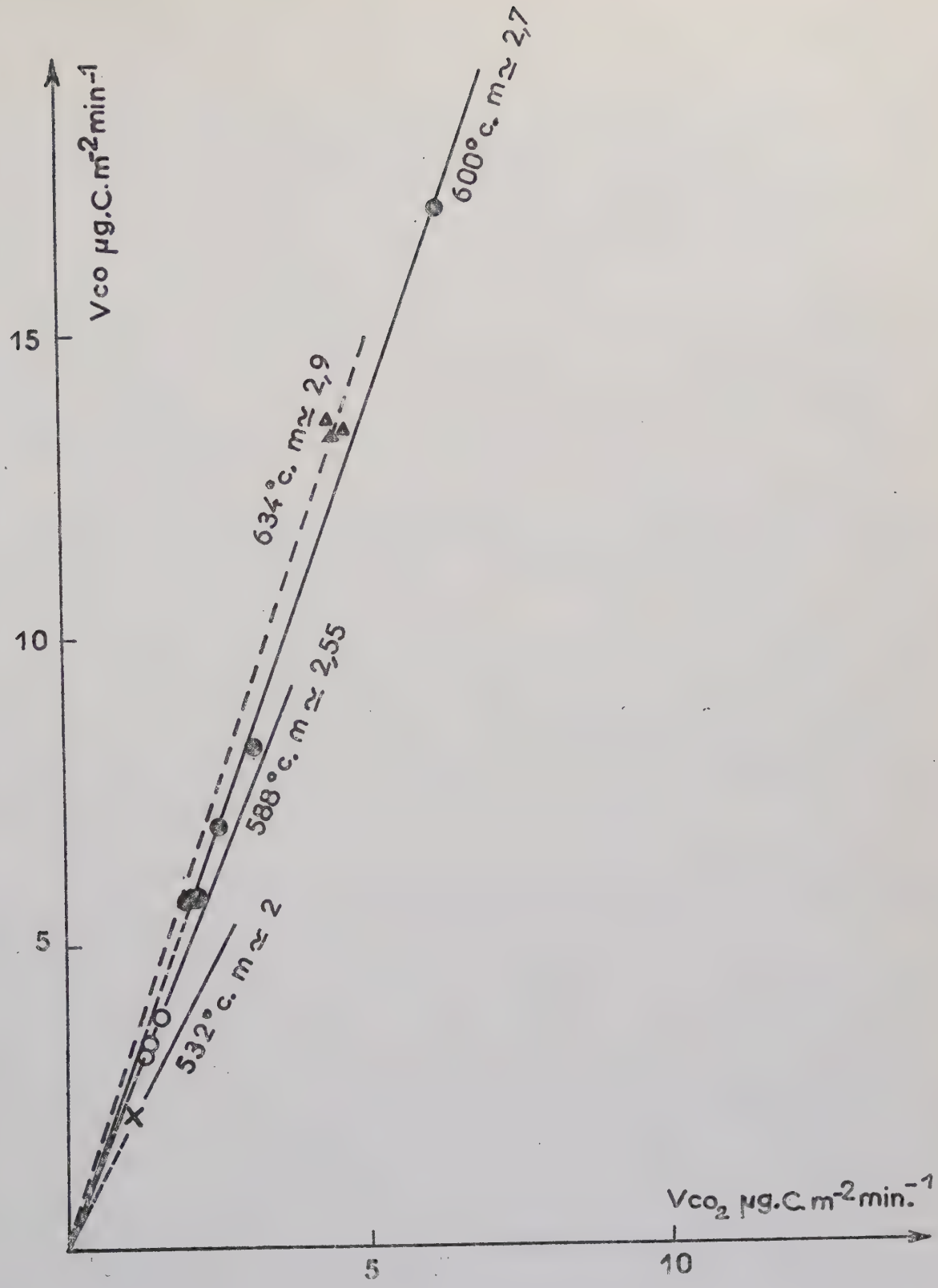


FIG. 14 - DROITES DE COMBUSTION . INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PENTE DES DROITES

Carbone vitreux $P_{O_2} = 1{,}2\,10^{-1}$ mm.Hg

En conclusion, cette étude de l'évolution de la vitesse de combustion après dégazage nous a permis de confirmer et de corroborer les observations antérieures faites avec des graphites et aussi de montrer qu'une évolution analogue a lieu pour le carbone vitreux qui ne présente pas de structure décelable aux rayons X.

3° - Relations entre V_{CO} et V_{CO_2}.

Nous avons vu que CO et CO_2 devaient être considérés comme des produits primaires de combustion dans nos conditions expérimentales. Nous avons comparé ces vitesses respectives en portant sur un diagramme la vitesse de formation de CO, V_{CO}, en fonction de la vitesse de formation de CO_2, V_{CO_2}.

Dans le cas d'un certain nombre de graphites, L. BONNETAIN ([11]) avait observé une relation linéaire entre V_{CO} et V_{CO_2} et même dans quelques cas la proportionnalité entre V_{CO} et V_{CO_2}.

Avec le graphite pour spectroscopie que nous avons utilisé, la relation est linéaire, c'est-à-dire que dans le diagramme (V_{CO}, V_{CO_2}), la "droite de combustion" ne passe pas par l'origine (fig. 13 et 12, où les points expérimentaux sont numérotés dans l'ordre chronologique) ; autrement dit au cours de la décroissance de la vitesse après dégazage le rapport CO/CO_2 décroît également.

Dans le cas du carbone vitreux, V_{CO} reste sensiblement proportionnel à V_{CO_2} de telle sorte que la "droite de combustion" passe très près de l'origine des axes de coordonnées (fig. 11).

Les pentes m des droites de combustion croissent avec la température comme l'indique la figure 14 dans le cas du carbone vitreux. La relation entre m et la température absolue T peut être prise sous la forme $m = m_o \, e^{-\frac{E}{RT}}$; le coefficient thermique E a été égal à 6 kcal.mole^{-1}. La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par L. BONNETAIN est aisée sur la figure 15.

Remarque :

En raison des faibles évolutions de la vitesse, après un dégazage à 950°, il n'est pas possible de tracer une droite de combustion avec le pyrographite ; toutefois, les quelques points expérimentaux obtenus sont compatibles avec une droite de combustion de pente environ 3 (comme pour les autres carbones) qui ne passerait pas tout à fait par l'origine des coordonnées.

On voit que les pentes trouvées sont bien du même ordre de grandeur que celles déterminées antérieurement (la pression utilisée dans chaque cas n'est pas exactement la même, mais de toute façon celle-ci a peu d'influence). Du fait que les pentes obtenues avec le carbone vitreux sont peu différentes de celles relatives aux graphites, on peut en conclure que les pentes des droites de combustion (V_{CO} en fonction de V_{CO_2}) ne dépendent pratiquement pas de la structure du carbone.

On a aussi examiné l'influence de la pression sur les pentes des droites de combustion.

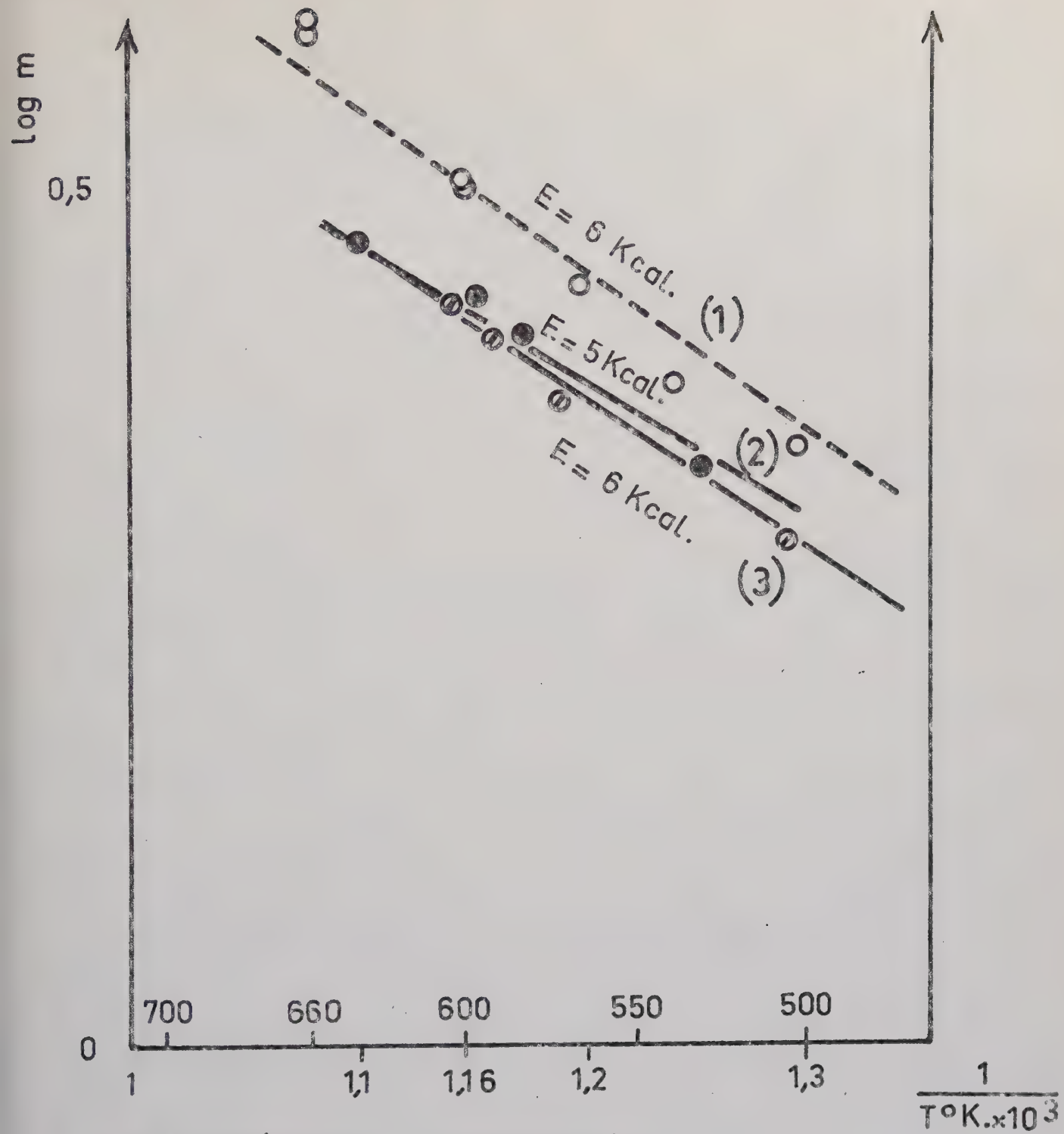
Dans le domaine de pression 10^{-4} à quelques 10^{-2} mm Hg, L. BONNETAIN ([11]) a trouvé que pour les graphites dont les droites ne passent pas par l'origine, les pentes de celles-ci étaient indépendantes de la pression. Or, au cours de nos expériences avec le graphite pour spectroscopie, nous avons noté que les pentes des droites de combustion sont fonction de la pression d'oxygène ; lorsque la pression diminue, les droites sont décalées vers l'origine et les pentes augmentent. Ainsi pour l'échantillon S_3 la pente passe de 1,7 pour une pression de 2.10^{-1} mm Hg à 2,3 sous 10^{-1} mm Hg et 2,8 sous $4,10^{-2}$ mm Hg, la température des combustions étant de 570°C (fig. 12).

Le carbone vitreux par contre donne des droites de combustion passant par l'origine ; si la pression augmente, la pente de ces droites diminue, mais les vitesses d'apparition de CO et CO_2 restent proportionnelles : ainsi à 600°C, la pente m est de 3,8 sous une pression de $1,9.10^{-2}$ mm Hg, de 3,3 sous $6,5.10^{-2}$ mm Hg et 2,7 sous $1,2.10^{-1}$ mm Hg. On retrouve cette influence de la pression à d'autres températures : à 532°C, m qui est de 2,3 sous $6,5.10^{-2}$ mm Hg, passe à 2,05 sous 1,2 10^{-1} mm Hg.

4° - Vitesses stationnaires.

Pour une température et une pression d'oxygène fixées, nous avons toujours retrouvé la même vitesse limite à moins de 5 % près, quelles que soient les conditions de dégazage préalable (Vu la consommation infime de masse à chaque combustion la surface une fois développée n'évolue pratiquement pas entre des séries de combustion effectuées à plusieurs semaines d'intervalle).

Il est intéressant de comparer les résultats des combustions obtenus sur des échantillons de carbone très différents avec ceux de nos prédécesseurs ([19]).



○ (1) Résultats L. BONNETAIN

● (2) Carbone vitreux $P_{O_2} = 1,2.10^{-1}$ mm.Hg

⊘ (3) Graphite pour spectroscopie $P_{O_2} = 1,2.10^{-1}$ mm.Hg

Fig.15 _ Pentes m des droites de combustion en fonction de la température

Pour faciliter la comparaison, les vitesses rapportées dans le tableau 5 ont été ramenées à la température de 620°C et sous une pression d'oxygène de 0,2 atmosphère.

- TABLEAU 5 -

Echantillons de Carbone (Conditions expérimentales)	Energie d'activation kcal. mole^{-1}	Vitesse extrapolée T = 620°C PO_2 = 0,2 atm. mg C.m^{-2}.h^{-1}	AUTEURS
National Carbon.(cendres 0,02 %), PO_2 = 0,1 atm, T = 575°C.	36,7	25	GULBRANSEN ANDREW (23)
Poussière de Graphite T = 600°C, PO_2 = 0,1 atm.	45	4,5	ARMINGTON (19)
N.C.2 pour spectroscopie T = 600°C, PO_2 = 4.10^{-2} mm Hg.	62	3,6	L. BONNETAIN (11)
AFC lot A	46	8,3	
Graphite issu de la décomposition du carborundum (cendres 2 %)	38	23,5	
Graphite pour spectroscopie, T = 570°C PO_2= 0,2 mm Hg	50	3,1	nos résultats.
Carbone vitreux T = 600°C PO_2 = 0,12 mm Hg	environ 50	36	nos résultats.
Graphite pyrolytique GFEC P_1 T = 610°C PO_2 = 0,11 mm Hg.	52	54	

5° - Paramètres fondamentaux.

a - Energie d'activation : Les énergies d'activation sont déduites des vitesses stationnaires de combustion à plusieurs températures sous la même pression d'oxygène. La détermination de l'énergie d'activation repose sur la loi empirique

d'Arrhenius :

$$v_t = k \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

L'erreur sur les valeurs trouvées provient surtout de la difficulté d'obtenir avec certitude les vitesses stationnaires limites ; néanmoins leurs reproductibilités ont été vérifiées avec soin (à 5 % près).

On a également calculé l'énergie d'activation d'une part pour les vitesses d'apparition de CO et d'autre part pour celles de CO_2. Dans le tableau 5 sont rapportées les valeurs moyennes de l'énergie d'activation ; dans le tableau 6 sont rassemblées les valeurs correspondant à des intervalles de température bien précisés.

- TABLEAU 6 -

Echantillon	Pression O_2 mm Hg	Intervalle Température °C	Energie globale kcal. mole $^{-1}$ (à $\pm$ 2 kcal près)	E CO kcal. mole^{-1}	E CO_2 kcal.mole^{-1}
Graphite pour Spectroscopie S_1	4.10^{-2}	570°C - 590°C	50,2	56,5	46
	$1.2.10^{-1}$	508°C - 570°C	49	53,2	48
Graphite pour Spectroscopie S_3	$1,21.10^{-1}$	508°C - 570°C	51	55	48,8
Carbone vitreux	$1,2.10^{-1}$	532°C - 600°C	46	48	42
	$6,5.10^{-2}$	532°C - 600°C	49	51	43,5
	$1,2.10^{-1}$	588°C - 600°C	56		
Graphite pyrolytique GFEC P_1	$1,1.10^{-1}$	610°C - 650°C	52		
		650°C - 708°C	53		
		708°C - 800°C	47,8		
		800°C - 900°C	42,5		
		900°C - 1000°C	25		
		1010°C -1060°C	12		

En moyenne, les énergies d'activation trouvées sont de 50 kcal.mole^{-1}, c'est-à-dire sensiblement inférieures aux valeurs de 60-62 kcal.mole^{-1} obtenues lors de combustion avec l'air dans les meilleures conditions de pureté (19), (20).

Il est possible que la grande différence des pressions partielles d'oxygène soit à l'origine de cette différence entre les valeurs des énergies d'activation. Récemment, pour expliquer l'étalement des valeurs obtenues, GREGG et TYSON [21] invoquent l'influence de la température de graphitation dont dépendent la porosité et le degré de graphitation des échantillons. La porosité peut être à l'origine d'une variation des énergies apparentes d'activation par suite de la diffusion en phase gazeuse, mais il ne semble pas que le degré de graphitation ait une influence [20].

b - Ordre de la réaction : L'ordre de la réaction de combustion, c'est-à-dire l'exposant n de la pression d'oxygène dans la relation : Vitesse = $K(T).pO_2^n$ a été déterminé. Il est à noter que cette expression est arbitraire ; aussi bien l'énergie d'activation que l'ordre ainsi déterminés ne sont que des grandeurs apparentes.

De plus, les fluctuations de la vitesse stationnaire et l'erreur sur la pression d'oxygène régnant au-dessus de l'échantillon malgré la correction du phénomène d'effusion thermique ne permettent pas de déterminer l'ordre avec une grande précision.

Nous avons évalué les ordres pour chacune des vitesses de production de CO et CO_2, ainsi que pour la vitesse totale de combustion. Les résultats sont consignés dans le tableau 7 ; les valeurs trouvées sont assez imprécises (à 20 % près).

Il semble au total que la valeur moyenne de l'ordre de la réaction de combustion soit de 0,5 environ. Cette valeur est en accord avec les valeurs moyennes trouvées antérieurement dans ce domaine de basses pressions (11) et aussi dans un domaine de pressions nettement plus élevées (22).

- TABLEAU 7 -

Echantillon	Température °C	Domaine de Pression en mm Hg	Ordre global n	Ordre n_{CO}	Ordre n_{CO_2}
Graphite pour Spectroscopie S_1	570°C	$4,5.10^{-2}$ à $1,26.10^{-1}$	0,43	0,36	0,5
Graphite pour Spectroscopie S_2	570°C	$1,05.10^{-1}$ à $2,1.10^{-1}$	0,57	0,54	0,63
Carbone Vitreux	600°C	$0,69.10^{-1}$ à $1,26.10^{-1}$	0,4	0,31	0,62
	600°C	$0,2.10^{-1}$ à $0,69.10^{-1}$	0,43	0,4	0,49
	532°C	$1,26.10^{-1}$ à $0,69.10^{-1}$	0,57	0,5	0,69

II - EXPERIENCES DE DESORPTION.

Après arrêt du courant gazeux, il reste de l'oxygène chimisorbé sur la surface, qui forme avec les atomes de carbone superficiels les "oxydes de surface". Quelques expériences sur la décomposition de ces oxydes ont été effectuées ; ces expériences confirment des résultats déjà parus (11) et de plus elles seront utiles pour la comparaison avec les résultats obtenus sous oxygène atomique qui complètent normalement nos combustions thermiques.

1° - Dégazages à températures supérieures à celles de combustion.

A la suite d'une série d'expériences de combustion, l'appareil est évacué jusqu'à ce que la pression résiduelle soit inférieure à 10^{-5} mm Hg ; l'échantillon est alors porté progressivement à une température pouvant dépasser 900°C. Pendant toute la durée de l'expérience la pompe à Hg aspire CO au fur et à mesure de son dégagement et le refoule dans l'espace étalonné, tandis que CO_2 est arrêté dans le piège P_6 refroidi à - 190°C. Bien entendu pour obtenir les quantités réellement dégazées par l'échantillon, il faut retrancher des quantités recueillies, celles désorbées par l'appareil que des mesures préliminaires ont permis de connaître.

Les quantités dégazées dépendent des conditions préalables de pression et de température dans lesquelles l'échantillon a été exposé à l'oxygène ; ainsi, après des combustions à températures élevées, la quantité d'oxydes de surface recueillie à 900°C sera moindre qu'après combustion à plus basse température.

Les résultats de quelques dégazages avec des échantillons de graphite pour spectroscopie sont consignés dans le tableau 10.

Si ces désorptions n'apportent rien d'original, du moins elles confirment les travaux précédents. On remarque que plus la température de désorption est élevée, plus la proportion de CO recueilli est forte. Les quantités recueillies à 900°C après combustions à une même température sont toujours du même ordre de grandeur. Le fait le plus remarquable est que les quantités désorbées à 900°C sont sensiblement moitié des quantités qu'il est nécessaire de brûler pour retrouver la vitesse stationnaire (combustion autour de 600°C).

En plus, si on admet qu'à 900°C, la majorité des oxydes de surface est volatilisée (19), les quantités recueillies permettent de se faire une idée approximative du degré de recouvrement de la surface totale par les oxydes, il semble-

rait alors que pour des températures voisines de 600°C, seulement 1/20 de la surface BET serait recouverte par les oxydes. Lors de la désorption du carbone vitreux à 830°C, les gaz désorbés sont restés pendant une partie de l'expérience au contact de l'échantillon, aussi dans ces conditions nous recueillons une forte proportion de CO ($CO/CO_2 \simeq 10$) ; le pyrographite ayant été porté à 950°C une quantité d'oxydes correspondant à 0,17 µg de carbone gazéifié est recueillie ; une aire de 3,2 cm^2 soit environ 1/15 de la surface totale mesurée par adsorption de xénon serait donc recouverte d'oxydes.

En résumé, à la suite des combustions à 600°C avec l'oxygène moléculaire la fraction de la surface BET recouverte est du même ordre aussi bien pour le graphite pour spectroscopie que pour le pyrographite ou le carbone vitreux.

- TABLEAU 10 -

GRAPHITE POUR SPECTROSCOPIE - ECHANTILLON S_1

Désorption N° (Conditions de combustion antérieure)	Température °C	Durée minutes	CO µgC.m^{-2}BET	CO_2 µgC.m^{-2}BET	CO + CO_2 µgC.m^{-2}BET
Désorption 1 ($T = 590°C, PO_2 = 4.10^{-2}$ mm Hg)	935°C	15	13,6	3,2	16,8
Désorption 2 a ($T = 570°C$ $PO_2 = 1,2.10^{-1}$ mm Hg)	900°C	20	16,8	5,6	22,4
Désorption 2 b (consécutive à désorption 2 a)	900°C	10	3,12	0,48	3,6
Désorption 3 ($T = 508°C, PO_2 = 12.10^{-1}$ mm Hg)	780°C	60	6,4	3,2	9,6
GRAPHITE POUR SPECTROSCOPIE - ECHANTILLON S_3					
Désorption 1 ($T = 570°C$ $PO_2 = 2.10^{-1}$)	910°C	10	16	6	22
Désorption 2 ($T = 570°C$ $PO_2 = 10^{-1}$)	700°C	180	6,2	2,6	8,8

2° - Désorptions isothermes : Après arrêt du courant gazeux et évacuation des produits formés, l'échantillon est maintenu à la température de combustion sous une pression résiduelle d'oxygène inférieure à 10^{-5} mm Hg ce qui permet de suivre la volatilisation lente des oxydes de surface. Ces expériences sont effectuées en statique, c'est-à-dire que les produits dégazés restent, pendant plusieurs heures, dans le volume du four au contact de l'échantillon, avant d'être évacués pour être dosés séparément.

- TABLEAU 11 -

GRAPHITE POUR SPECTROSCOPIE - ECHANTILLON S_3

Désorption N° (Conditions de combustion antérieure)	Température °C	Durée minutes	CO $\mu gC.m^{-2}h^{-1}$ BET	CO_2 $\mu gC.m^{-2}h^{-1}$ BET	CO/CO_2	pente m de la droite de combustion.
Désorption 1 a ($T = 570°C$ $PO_2 = 2.10^{-1}$)	570°C	40	0,6	0,98	0,62	1,6
Désorption 1 b	570°C	150	0,25	0,16	1,5	
Désorption 1 c	570°C	240	0,14	0,08	1,7	
Désorption 1 d les désorptions 1 b, 1 c et 1 d sont consécutives à 1 a	570°C	840	0,08	0,033	2,4	

CARBONE VITREUX

Désorption 1 ($T = 634°C$ $PO_2 = 1,210^{-1}$)	634°C	180	1,42	0,47	3	m = 3
Désorption 2 a ($T = 600°C$ $PO_2 = 1,210^{-1}$)	600°C	150	1,57	0,58	2,7	2,7
Désorption 2 b Consécutive à la désorption 2 a	600°C	120	1,06	0,37	2,9	
Désorption 3 a ($T = 588°C$ $PO_2 = 1,210^{-1}$ mm Hg)	588°C	30	3	1,35	2,25	2,6
Désorption 3 b	588°C	45	2,47	1	2,47	
Désorption 3 c	588°C	120	1,67	0,64	2,6	
Désorption 3 d (3 a, 3 b, 3c, 3d, consécutives)	588°C	840	0,55	0,17	3,2	

Cela donne la possibilité de calculer les vitesses moyennes de désorption de CO et de CO_2 comme dans le cas des combustions. Les résultats desdésorptions isothermes sont réunis dans le tableau 11.

Si l'on suit l'évolution des quantités de CO et CO_2 désorbés, on retrouve les trois stades déjà signalés (11).

- le premier stade immédiatement après l'arrêt de la combustion et d'une durée sensiblement égale à 1 heure où le rapport des quantités de CO sur celles de CO_2 est inférieur à celui obtenu au cours de la combustion antérieure. Ce stade n'a pas été décelé dans le cas du carbone vitreux.
- le second stade qui semble le plus important pour l'interprétation des phénomènes de combustion car le rapport CO/CO_2 est sensiblement égal à la pente des droites de combustion même si celle-ci ne passe pas par l'origine.
- le troisième stade est obtenu si la désorption est prolongée de plusieurs dizaines d'heures, la quantité de CO recueilli est de plus en plus abondante par rapport à celle de CO_2.

Il faut noter que les quantités désorbées de cette manière représentent environ 20% de celles obtenues en portant l'échantillon à 900°C.

IIIème PARTIE

REACTIONS AVEC L'OXYGENE ATOMIQUE

PLAN

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Position de l'échantillon
2. Domaine de pression et de température
3. Nature des espèces actives produites dans la décharge
4. Nature des produits issus de la réaction
5. Influence de la vapeur de mercure

II - EXPERIENCES DE COMBUSTION

II - A : Evolution de la vitesse de réaction

1. Effet des désorptions sous vide.
   a) Description générale du phénomène
   b) Influence de la température de désorption
   c) Influence de la température de combustion
   d) Evolution irréversible des échantillons
2. Effet d'une combustion préalable avec l'oxygène moléculaire

II - B : Vitesses stationnaires de réaction

1. Influence de la température
2. Influence de la pression d'oxygène atomique

II - C : Vitesses spécifiques de combustion

1. Evolution de la texture
2. Vitesses spécifiques de combustion
3. Rendement de choc.

II - D : Effet des combustions avec l'oxygène atomique sur les combustions ultérieures avec l'oxygène moléculaire.

1. En l'absence de la vapeur de mercure
2. En présence de la vapeur de mercure
   a) Combustions avec l'oxygène atomique
   b) Combustions avec l'oxygène moléculaire

III - EXPERIENCES DE DESORPTION

1. Généralités et mode opératoire
2. Quantités de gaz recueillies
3. Relation entre CO et CO_2
4. Aire recouverte par les oxydes de surface.

o o

REACTIONS AVEC L'OXYGENE ATOMIQUE

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Position de l'échantillon : elle est indiquée sur la figure 2 ; avec cette disposition, les atomes d'oxygène n'atteignent le graphite que par diffusion sous l'effet du gradient de concentration créé par la réaction de combustion elle-même.

Pendant cette diffusion depuis l'extrémité de la décharge lumineuse jusqu'à l'échantillon, les atomes d'oxygène se recombinent soit en phase gazeuse, soit à la paroi du tube laboratoire et sont en concentration décroissante avec la distance; il est donc capital de repérer soigneusement la position de l'échantillon par rapport à la décharge lumineuse. Celle-ci est bien délimitée du côté de l'échantillon par un anneau métallique (4) entourant le tube laboratoire (les ions en mouvement sont déviés par le courant électrique induit dans l'anneau).

Dans les expériences rapportées ultérieurement, l'échantillon se trouve toujours en dehors de la décharge lumineuse à une distance d'au moins 15 cm de la limite visible de celle-ci.

2. Domaine de pression et de température

Les pressions totales utilisées dans cette étude varient entre 5.10^{-2} et $3,5\ 10^{-1}$ mm Hg.

Les températures sont généralement comprises entre la température ambiante et 900°C ; une grande partie des expériences a d'ailleurs été effectuée à la température ambiante ; quelques expériences ont été réalisées à - 75°C.

En ce qui concerne la valeur des températures mentionnées dans le texte, elles ont été déterminées grâce à un thermocouple à l'extérieur du tube de silice, au niveau de l'échantillon. Or, les gaz sortant de la décharge sont à une température qui doit atteindre 500°C (en effet un tube de pyrex au lieu de silice se ramollit au niveau de la décharge). De plus, la recombinaison des atomes et la combustion dégagent de la chaleur.

La question se pose donc de savoir quelle est la température effective de la surface de l'échantillon de carbone lors de la réaction.

Un calcul approximatif montre que la température d'un courant d'oxygène dans nos conditions expérimentales devient sensiblement égale à la température du tube après un court trajet. En effet, sous les pressions utilisées, le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre de grandeur du diamètre du tube. L'échange thermique ne peut plus se calculer en utilisant les coefficients classiques de convection, mais fait intervenir le coefficient d'accomodation α des molécules. DUSHMAN(23) donne comme expression du flux thermique E_o lorsque des molécules à la température T_i frappent une surface à la température T_s.

$$E_o = \alpha \frac{1{,}468.10^{-5}}{M^{1/2}} \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} P_\mu \frac{273}{T_i}^{1/2} (T_s - T_i) \text{ watts. cm}^{-2} .$$

où M est la masse molaire, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, P_μ la pression en microns.

L'application de cette formule au cas de l'oxygène ($M = 32$, $\gamma = 1{,}4$) en admettant :

$$\alpha = 0{,}1$$
$$T_i = 773°K$$
$$P = 0{,}1 \text{ mm Hg} = 100 \text{ microns}$$

permet de calculer E_o.

$$E_o = 11{,}7 \; 10^{-5} (T_s - T_i) \text{ watts. cm}^{-2} = 2{,}8 \; 10^{-5} (T_s - T_i) \text{ cal. cm}^{-2}$$

Posons $h = 2{,}8 \; 10^{-5}$; h est analogue à un coefficient de convection.

Dans le cas où les parois en silice du four sont à la température ambiante T_a et l'oxygène sort de la zone de la décharge à une température initiale $T_i = 773°K$, sa température T en fonction de la distance x parcourue est donnée par la formule :

$$\text{Log} \frac{T - T_a}{773 - T_a} = - 4 \frac{h}{\rho . u_m . C_p} . \frac{x}{d} \qquad (50)$$

où ρ est la masse volumique de l'oxygène sous la pression P égale à 100 microns, u_m la vitesse moyenne du courant gazeux, C_p la chaleur massique et d le diamètre du four.

Les donnéesnumériques étant les suivantes :

$\rho = 0,19 \quad 10^{-6} \ g.cm^{-3}$

$u_m = 50 \ cm. \ s^{-1}$

$d = 2 \ cm$

$C_p = 0,2 \ 18 \ cal. \ d°^{-1}. \ g^{-1}.$

Aussi tout calcul fait pour x = 10 d (notre montage), nous trouvons :

$$\text{Log} \ \frac{T - T_a}{773 - T_a} = - 680 \quad \text{c'est-à-dire :}$$

$$\boxed{T = T_a}$$

En accord avec ce résultat, KRONGELB et STRANGBERG (24) rapportent que les atomes d'oxygène se trouvent à la température ambiante peu après la limite visible de la décharge.

D'autre part, en admettant que tous les atomes d'oxygène viennent réagir ou se recombiner à la surface de l'échantillon, le dégagement de chaleur serait de 10^{-2} calorie par seconde. S'il n'y avait aucune possibilité d'échange thermique, après dix minutes, durée moyenne d'une expérience de combustion, la température de l'échantillon s'éléverait au plus de 25°C. Un autre calcul a montré qu'il suffisait d'un écart de 15°C entre la température de l'échantillon et l'ambiante pour que les calories soient évacuées en totalité, par rayonnement.

L'évacuation des calories peut se faire par l'intermédiaire du courant gazeux et par conduction, le support en silice étant directement en contact avec le carbone. D'ailleurs en disposant au niveau de l'échantillon plusieurs thermocouples extérieurement au tube de silice et en les entourant d'un manchon de laine de verre, nous avons constaté une élévation de 3/5°C, après une demi-heure de fonctionnement de la décharge électrique.

En conclusion, il semble que la température effective de la surface au moment de la réaction soit très peu différente de celle indiquée par le thermocouple de mesure.

3. Nature des espèces actives produites dans la décharge

Parmi les produits issus de la décharge, il serait très important de connaître la nature des "espèces" autres que les atomes "O" susceptibles d'atteindre l'échan-

tillon et de réagir avec lui. Les quelques expériences effectuées avec un courant d'oxygène contenant des traces d'azote prouvent que la pureté de l'oxygène est primordiale, d'une part, pour la reproductibilité (34) et, d'autre part, pour avoir l'assurance de ne pas exciter d'autres éléments (36). Rappelons que, dans toutes nos expériences, l'échantillon est hors de la décharge lumineuse visible à une distance toujours supérieure à 15 cm de la plus proche extrémité de celle-ci.

D'après le processus de dissociation généralement admis, il ne fait aucun doute qu'il y ait des ions en grande quantité dans la décharge (25), (26), (6) ; toutefois, si l'on ne peut exclure avec certitude leur réaction avec le carbone, en raison de leur courte durée de vie, la concentration des ions atteignant celui-ci doit être très faible (25), par rapport à la concentration en atomes. W.G. O'DRISCOLL et J.E. DUNABIN (26) avec l'aide d'une sonde terminée par deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel ont pu mesurer le courant de saturation correspondant à la collection de tous les ions à l'intérieur de la décharge lumineuse et juste à l'extrémité de celle-ci ; ce courant de quelques centaines de μA à l'intérieur de la décharge est inférieur à 1 μA à sa limite visible ; on peut donc en conclure que la concentration des ions en dehors de la décharge est négligeable. HERRON et SCHIFF (27) rapportent qu'il peut se produire dans la décharge des molécules d'oxygène dans un état métastable et possédant un excès d'énergie de 22,5 $kcal.mole^{-1}$ donc qui pourraient éventuellement participer à la réaction avec les atomes de carbone superficiels. Il faut aussi considérer la possibilité de formation de l'ozone par la réaction $O + O_2 + S \longrightarrow O_3 + S$; toutefois, les basses pressions utilisées sont défavorables à sa formation et sa concentration doit donc être infime ; de toutes façons, la réaction du carbone avec l'ozone est négligeable à température ambiante et ne commence à être sensible qu'à partir de 150°C. (1).

A température ambiante, il est donc permis de penser que l'oxygène atomique constitue l'espèce active dont la participation dans la réaction globale est de loin la plus importante, sans nier pour autant la participation possible des molécules d'oxygène possèdant un excès d'énergie. Au fur et à mesure que l'on élève la température de combustion, il devient évident que la participation des molécules d'oxygène métastables, si elles atteignent la surface évidemment, peut devenir de plus en plus importante. Normalement, d'ailleurs, les molécules d'oxygène à l'état fondamental peuvent intervenir avec une vitesse non négligeable au cours des combustions se

déroulant à des températures supérieures à 400°C.

4. Nature des Produits issus de la réaction

Comme dans le cas des combustions thermiques avec l'oxygène moléculaire, on recueille à toutes températures à la fois CO et CO_2. De nombreux auteurs (2) et (5) ont cherché à savoir si l'un ou l'autre de ces deux produits était primaire.

Il est pratiquement impossible d'élucider cette question dans le cas des combustions avec l'oxygène atomique, car de nombreuses réactions secondaires peuvent avoir lieu. Par exemple, si l'on admet que CO est un produit primaire, il peut être oxydé en phase gazeuse par les atomes d'oxygène (2) ou par d'autres espèces actives d'autant plus qu'il est susceptible de diffuser jusque dans la zone de la décharge lumineuse. Il ne faut pas oublier, en effet, que sous les pressions utilisées, les vitesses de diffusion des molécules en phase gazeuse sont rapides de telle sorte que les molécules peuvent "remonter" le courant gazeux. Nous avons, dans une expérience annexe, trouvé que pour un mélange de O_2 + 1% de CO soumis à la décharge électrique en l'absence de l'échantillon, la pression totale étant de $1,21.10^{-1}$ mm Hg, 90 % de CO sont oxydés.

Par ailleurs, si des molécules CO_2 sont formées lors de la combustion, leur diffusion jusque dans la zone de la décharge électrique peut amener leur dissociation (2), (33) selon :

$$CO_2 \longrightarrow CO + O$$

En conséquence, il y a tout lieu de penser que les proportions relatives de CO et de CO_2 que l'on recueille, sont notablement différentes de celles des produits issus de la surface du carbone ; nous avons cependant donné quelquefois des indications sur CO/CO_2 recueillis. Par contre, le rapport CO/CO_2 a une signification dans les désorptions sous vide en l'absence de décharge et d'espèces actives.

5. Influence des vapeurs de mercure.

Il a été prouvé que les vapeurs de mercure présentes dans tout l'appareil sous une pression de l'ordre de 10^{-3} mm Hg ne jouent pas de rôle dans la combustion thermique du graphite avec l'oxygène moléculaire (11), (32). Les premières expériences avec l'oxygène "excité" ont donc été effectuées en présence des vapeurs de mercure. Dès l'apparition de la décharge lumineuse, les parois du "tube laboratoire" se

recouvrent d'une couche jaunâtre constituée sans doute par de l'oxyde de mercure (36). La concentration en atomes d'oxygène mesurée au niveau de l'échantillon, dans ces conditions, est relativement faible ; ce résultat est facilement explicable bien que les atomes de mercure excités dans la décharge puissent favoriser la formation d'atomes O, car les vapeurs de mercure captent la plupart des atomes d'oxygène. GREAVES et LINNETT (37) avaient déjà signalé la difficulté d'opérer en présence de vapeur de mercure à cause de la formation d'oxydes mercuriques. De plus, cette couche d'oxydes se dépose sur le tube de quartz, au niveau du résonateur, rend la décharge d'abord instable, puis impossible à déclencher par suite de la formation d'un écran conducteur. Quelques combustions en présence de mercure dans l'enceinte réactionnelle ainsi que leur influence sur le comportement du graphite lors des combustions immédiatement ultérieures avec l'oxygène moléculaire seront rapportées plus loin. (par. II d, 2).

Il est donc absolument nécessaire d'opérer en l'absence des vapeurs de mercure, c'est pourquoi, nous avons disposé, à chaque extrémité du "tube laboratoire" deux pièges refroidis en permanence à - 78°C par un bain de carboglace et d'acétone dont le but est de piéger presque toutes les vapeurs issues des vannes ; la pression de vapeur saturante du mercure qui est voisine de 10^{-3} mm Hg à température ordinaire est de 4.10^{-9} mm Hg à - 78°C ce qui semble négligeable, mais implique néanmoins la présence de 3.10^{8} atomes Hg par cm^3 de l'enceinte réactionnelle dans le cas le plus favorable. Pour éliminer le plus complètement, les vapeurs pouvant s'être éventuellement condensées sur la paroi du four, nous chauffons celle-ci à la flamme du chalumeau avant de commencer les expériences (la pression régnant dans l'appareil étant inférieure à 10^{-5}mm Hg.) L'efficacité des pièges à carboglace a été contrôlée par la détermination du spectre de la décharge lumineuse ; le spectrographe utilisé est un HILGER E 584*; il permet de travailler dans une gamme de longueurs d'onde de 2000 à 8000 Å . La zone centrale de la décharge était focalisée sur la fente conformément à la méthode décrite par PEARSE et GAYDON (28). On opère avec des temps d'exposition d'1 à 7 min. ; un spectre de référence au fer est enregistré entre chaque spectre de la décharge afin de faciliter l'identification des raies des diverses espèces. Il semble que la concentration du mercure dans la décharge soit très faible, car nous n'avons pu identifier dans le spectre les raies persistantes 2537 Å, 4046 Å et 4358 Å. L'étude de ce spectre, l'échantillon étant dans l'appareil au moment de son enregistrement, n'a pas permis de conclure à une présence certaine des espèces dans la décharge : CO_2, CO^+, O_2, O^+ et O pourraient être présents ainsi que O_2.

* Nous remercions Monsieur le Professeur PEYRON pour nous avoir permis d'utiliser le spectrographe HILGER E 584.

II - EXPERIENCES DE COMBUSTION -

Certains phénomènes observés au cours de la réaction du carbone avec l'oxygène moléculaire se retrouvent très semblables au cours de la combustion avec l'oxygène sous forme atomique ; il en résulte une certaine analogie dans le plan d'étude de ces deux réactions. En particulier, lorsqu'un nouvel échantillon est introduit dans l'appareil, on observe dans les deux cas pendant les premières expériences une évolution rapide et irréversible de certains caractères cinétiques de la combustion ; cette évolution, analogue pour tous les échantillons, est rapportée (II a,1 d). Lorsque la corrosion subie est suffisante, les phénomènes de combustion deviennent reproductibles si les mêmes conditions expérimentales sont réalisées. Il est alors, également possible d'étudier l'évolution de la vitesse de combustion dans des conditions données de température et de pression en soumettant préalablement l'échantillon à divers traitements thermiques (en particulier, à des dégazages). C'est de cette évolution contrôlée que l'on traitera tout d'abord.

II a - EVOLUTION DE LA VITESSE DE COMBUSTION

1. Effet des désorptions sous vide.

Pour la simplicité de l'exposé, on rapportera tout d'abord (1 a et b) les résultats obtenus lorsque les expériences de combustion sont réalisées à la température ambiante.

a) Description générale du phénomène.

Il est possible de provoquer la désorption plus ou moins complète de la couche d'oxygène chimisorbé recouvrant la surface d'un échantillon en le portant à des températures de plus en plus élevées sous vide. Les quantités de gaz recueillies sous forme de CO et de CO_2, au cours de ces désorptions sont dosées et les résultats correspondants exposés ultérieurement (par. III, 2). Comme la combustion avec l'oxygène atomique a lieu à la température ambiante, il se produit une désorption déjà sensible d'oxydes de surface dès que la température de l'échantillon atteint 100°C. Après avoir ainsi désorbé une partie des oxydes de surface, nous avons soumis l'échantillon à des expériences successives de combustion au contact d'oxygène atomique, les conditions expérimentales (pression de O_2, puissance du générateur, température ambiante) étant maintenues aussi identiques que possible dans toutes ces expériences. Les phénomènes observés ont alors été les suivants : La vitesse lors de la première

expérience de combustion (d'une durée toujours voisine de 5 min), que nous appellerons vitesse initiale de combustion, est relativement élevée, puis elle décroît progressivement au cours des expériences suivantes jusqu'à devenir stationnaire ([10]). Une nouvelle désorption des oxydes de surface, lorsque cette vitesse stationnaire est atteinte, provoque une nouvelle exaltation de la vitesse de combustion qui suit l'évolution décrite ci-dessus. Ce même comportement a été observé avec tous les échantillons de carbone utilisés qui étaient pourtant de structure et texture très différentes puisqu'il s'agissait de pyrographite, graphite polycristallin et "carbone vitreux". Les résultats obtenus avec ces différents échantillons sont rapportés dans les tableaux 12* ; les conditions expérimentales de la désorption sont mentionnées ainsi que celles des combustions successives. On remarque bien l'exaltation des vitesses initiales de combustion quelles que soient la température et la durée de désorption.

La figure 17** (a,b,c), montre bien l'évolution de la vitesse moyenne de combustion dans des expériences successives, après une désorption.

* Les résultats sont rapportés par "série d'expériences de combustion" ; il s'agit des expériences effectuées à une même température après une désorption à température élevée ; deux séries consécutives sont donc séparées par un traitement à une température supérieure à celle de combustion. Elles sont numérotées par ordre chronologique, de même que chaque expérience dans sa série correspondante. Seuls les échantillons de graphite pour spectroscopie S_2, S_3, S_4 n'ont subi que des combustions à température ambiante en présence d'O_2 excité.

** La combustion 5 de la série 11 précède immédiatement la désorption n°11 d'une durée de 30 min à 760°C (fig. 17 a), par contre le carbone vitreux a subi divers traitements entre la combustion 6 de la série III et la désorption précédant la série 4 de combustion à <u>température ambiante</u> (fig. 17)

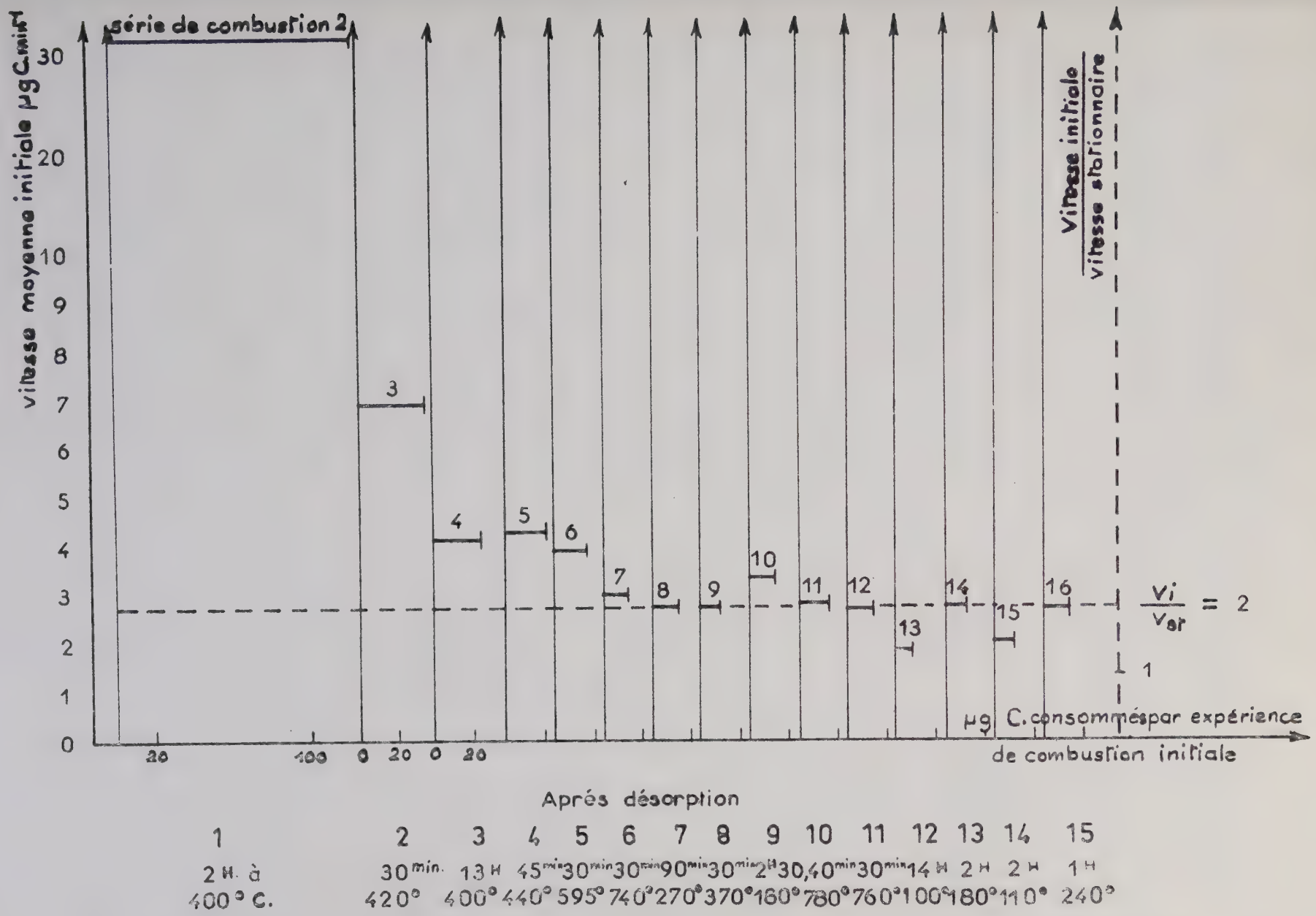


Fig. 16 - Vitesse moyenne initiale après désorption Graphite polycristallin pour spectroscopie. Echantillon S_2

TABLEAUX 12

EVOLUTION DE LA VITESSE DE COMBUSTION A TEMPERATURE AMBIANTE APRES DESORPTION

TABLEAU 12 a

GRAPHITE POLYCRISTALLIN POUR SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_2

Distance décharge-échantillon 20 cm - Puissance au Générateur 170 w, Résonateur type A.
$P_{totale} = 2,24\ 10^{-1}$ mm Hg - $P_{oat} = 3,6\ 10^{-2}$ mm Hg.

- Série 6, après désorption 30 min. à 595°C.

Expérience N°	Durée en minutes	Vitesse totale moyenne µg C. mm^{-1}	Quantité totale brûlée µg C.	Vitesse initiale / Vitesse stationnaire
1	4,5	3,9	17,6	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,9$
2	1 mg C. brûlé en statique			
3	5	1,34		
4	6	1,36		

- Série 7, après désorption 30 min. à 740°C

1	4	3	12	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,2$
2	5	1,8	21	
3	6	1,56	30,36	
4	5	1,42	37,46	
5	10	1,35	50,96	

- Série 8, après désorption 90 min. à 370°C.

1	5	2,72	13,6	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2$
2	6,5	2,1	27,3	
3	6	1,4	35,7	
4	10	1,34	49,1	

- Série 9, après désorption 30 min. à 370°C

1	4	2,7	10,8	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2$
2	6,5	1,65	21,5	
3	7	1,47	31,8	
4	8	1,36	42,7	

- Série 10, après désorption 150 min. à 180°C

1	3	3,35	10,05	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,5$
2	3	2,39	17,2	
3	5	1,7	25,7	
4	5	1,4	32,7	

- Série 11, après désorption 40 min. à 780°C

1	5	2,8	14	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,08$
2	6	1,7	24,2	
3	4	1,5	30,2	
4	6	1,39	38,6	
5	8	1,34	49,3	

- Série 12, après désorption 30 min. à 760°C

1	4	2,68	10,72	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2$
2	5	1,8	19,72	
3	6	1,49	28,66	
4	20	1,34	55,46	

- Série 13, après désorption 14 heures à 100°C

1	4	1,85	7,4	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,35$
2	5	1,52	15	
3	10	1,38	28,8	

- Série 14, après désorption 120 min. à 180°C.

1	4	2,78	11,12	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,05$
2	6	2	23,12	
3	8	1,47	34,88	
4	10	1,36	48,48	

- Série 15, après désorption 120 min. à 110°C

1	4	2,03	8,12	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,45$
2	6	1,51	17,18	
3	8	1,39	28,3	

- Série 16, après désorption 60 min. à 240°C

1	4,5	2,65	12	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,95$
2	7	1,72	23	
3	10	1,43	37,3	
4	10	1,36	50,9	

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_4
  - Résonateur type A - Puissance au Générateur 170 w
- Série 8, après désorption 60 min. à 200°C - Distance échantillon décharge = 22 cm
  $P_{totale} = 3,58\ 10^{-1}$ mm Hg $P_{Oat} = 4,7\ 10^{-2}$ mm Hg

1	4	3,53	14,12	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,8$
2	15	1,95	43,37	
3	10	1,9	62,37	

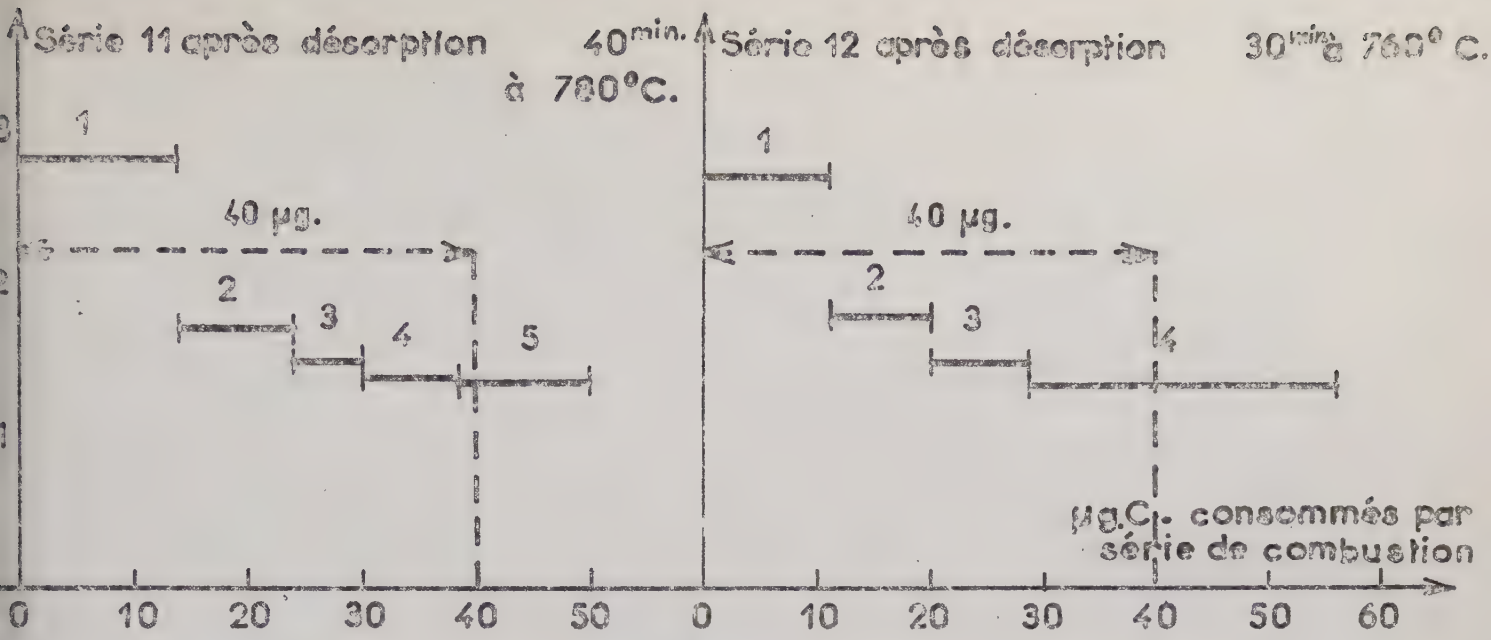


Fig. 17 a _ Graphite pour spectroscopie S_2

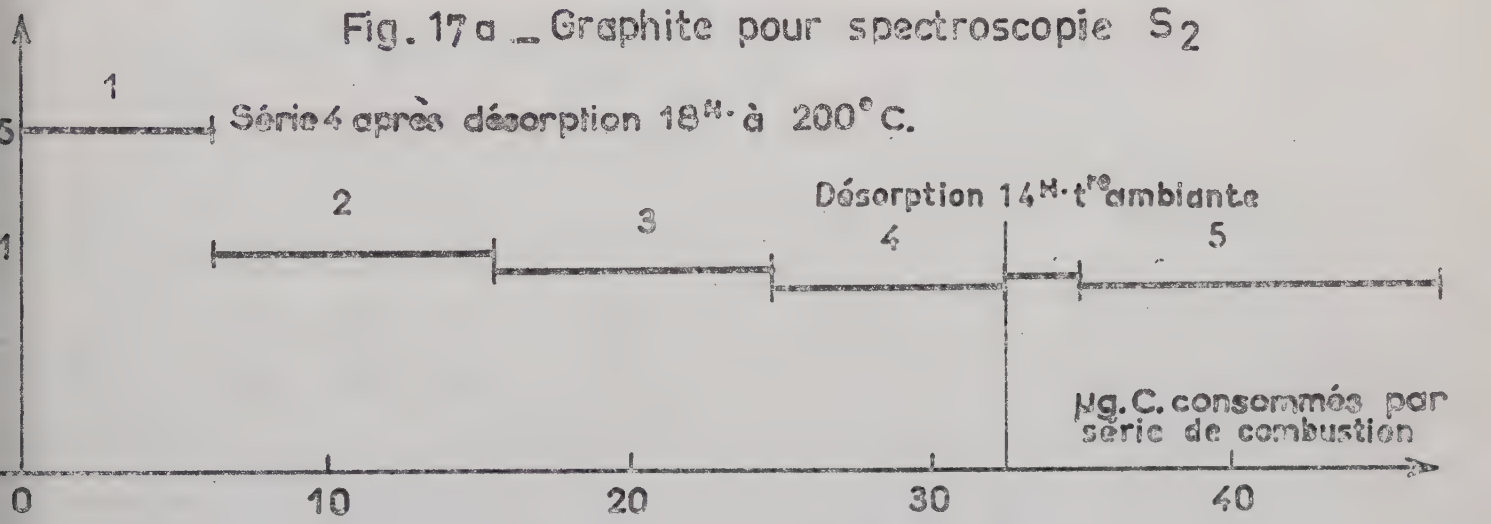


Fig. 17 b _ Pyrographite P_1

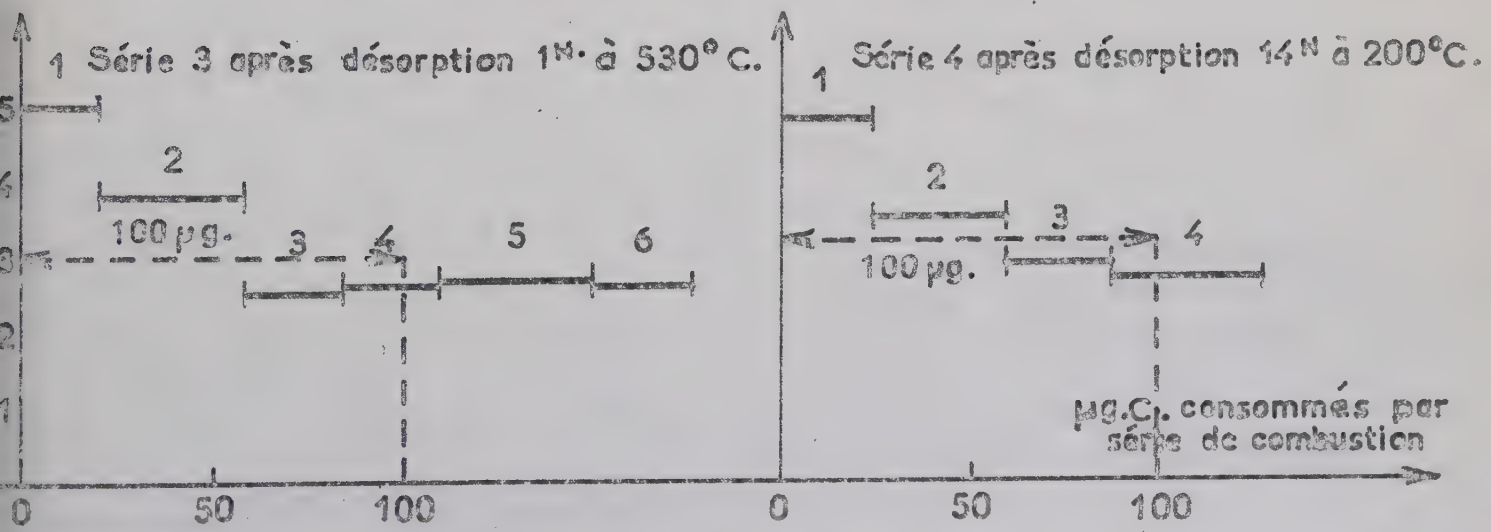


Fig. 17 c _ Carbone vitreux

Fig. 17 _ Evolution de la vitesse moyenne de combustion après désorption

- Série 12, après désorption 90 min. à 395°C - Distance échantillon-décharge : 18 cm
$P_{totale} = 1,82\ 10^{-1}$ mm Hg - $P_{Oat} = 3,4\ 10^{-2}$ mm Hg

1	4	3,6	14,4	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,09$
2	8	2,06	30,9	
3	5	1,92	40,5	
4	8	1,72	54,25	

- Série 13, après désorption 30 min. à 980°C - Distance échantillon-décharge : 18 cm
P_{totale} $1,82\ 10^{-1}$ mm Hg - $P_{Oat} = 3,4\ 10^{-2}$ mm Hg

1	4	3,55	14,2	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,02$
2	10	2	34,2	
3	6	1,75	44,7	

TABLEAU 12 b

- PYROGRAPHITE RECUIT A 3000°C, ECHANTILLON P_1

Puissance au générateur 60 w - Distance décharge-échantillon = 20 cm - Résonateur type B

- Série 2, après désorption 15 h. à 110°C
$P_{totale} = 1,57\ 10^{-1}$ mm Hg - $P_{Oat} = 2,35\ 10^{-2}$ mm Hg.

1	6	1,32	7,92	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1.65$
2	3	1,10	11,22	
3	3	1,03	14,31	
4	10	0,84	22,71	
5	10	0,80	30,71	

- Série 4, après désorption 18 h. à 200°C -
$P_{totale} = 1,27\ 10^{-1}$ mm Hg $P_{Oat} = 2,3\ 10^{-2}$ mm Hg

1	4	1,6	6,4	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,05$
2	10	0,95	15,9	
3	10	0,88	24,7	
4	10	0,78	32,5	
Désorption 14 h. à température ambiante				
5	3	0,85		
6	15	0,79		

- PYROGRAPHITE RECUIT A 3000°, ECHANTILLON P_2

Puissance au générateur 50 w - Distance décharge-échantillon = 16 cm. Résonateur type B

- Série 3, après désorption 120 min. à 196°C
$P_{totale} = 1,27\ 10^{-1}$ mm Hg - $P_{Oat} = 2,3\ 10^{-2}$ mm Hg

1	6	1,05	6,3	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,1$
2	22	0,56	18,6	
3	10	0,5	23,6	

- Série 5, après désorption 60 min. à 600°C

1	5	1	5	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2$
2	10	0,62	11,2	
3	10	0,5	16,2	

TABLEAU 12 c

- CARBONE VITREUX

Puissance au Générateur 30 w - Distance échantillon-décharge : 26 cm - Résonateur type B

$P_{totale} = 1,2\ 10^{-1}$ mm Hg $P_{Oat} = 1,5\ 10^{-2}$ mm Hg

- Série 1, après désorption 60 min. à 530°C

1	4	5	20	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,9$
2	10	3,8	58	
3	10	2,48	82,8	
4	10	2,6	108,8	
5	15	2,7	150,65	
6	10	2,6	176,65	

- Série 4, après désorption 14 h à 200°C

1	5	4,8	24	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,75$
2	10	3,5	59	
3	10	2,9	88	
48	15	2,7	128,5	

- Série 5, après désorption 120 min. à 70°C

1	5	3,3	16,5	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,3$
2	10	2,85	45	
3	10	2,6	26	

Si on se rappelle les phénomènes observés, lors des combustions avec l'oxygène moléculaire, on remarque l'analogie des effets de la désorption des oxydes de surface quel que soit l'état, atomique ou moléculaire de l'oxygène. Seuls les domaines des températures utilisées à la fois pour provoquer la désorption et réaliser la combustion sont nettement différents dans les deux cas.

b) Influence de la température de désorption

Cette influence de la température de désorption a été étudiée lorsque les échantillons avaient des vitesses constantes de combustion à la température ambiante.

Si on tient compte du phénomène d'évolution irréproductible du rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ au cours de l'avancement de la réaction (par. 1 d), on note qu'après une corrosion suffisante de l'échantillon, le rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ ne dépend pas de la température de désorption dès que celle-ci atteint ou dépasse 180°C. L'ensemble des résultats rapportés dans le tableau 12 a concernant le graphite polycristallin S_2 est significatif, en particulier à partir de la huitième série d'expériences de combustion ; une désorption effectuée à 780°C produit la même exaltation qu'une désorption à 180°C ; pourtant les quantités de gaz recueillies dans ces deux expériences sont différentes, respectivement de 8 µg et 2,6 µg de Carbone gazéifié.

Par contre, si la température de désorption a été inférieure à 180°C, l'exaltation de la vitesse de combustion est moins sensible ; une désorption de 2 h. à 110°C ne conduit qu'à un rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ de 1,45 au lieu de 2, si la température de désorption est plus élevée. Sur la figure 16 ont été portées les vitesses moyennes initiales après désorption de chaque série d'expérience en fonction de la quantité consommée par la combustion initiale. Il convient de signaler également que l'élévation de température n'est pas absolument nécessaire pour provoquer l'exaltation de la vitesse de combustion. En effet, il suffit de maintenir l'échantillon sous vide pendant plusieurs heures à la température ambiante pour qu'une exaltation faible, mais mesurable, soit observée ; ainsi après un séjour de 14 heures sous vide à la température ambiante, la vitesse peut être multipliée par un facteur de 1,1 à 1,3 alors que ce facteur est de l'ordre de 2 après désorption à plus haute température. En relation avec ces résultats, il faut remarquer que les quantités de gaz désorbées à température ambiante sont nettement plus faibles que celles désorbées avec élévation de température, (environ le 1/5ème des quantités recueillies à 180°C).

En conclusion, plus la température de désorption est élevée, tout en restant inférieure à 180°C et plus la vitesse initiale de combustion est grande ; par contre cette vitesse initiale est la même quelle que soit la température de désorption au-delà de 180°C.

Remarques

Une désorption à 900°C n'a pas plus d'effets sur la vitesse des combustions ultérieures qu'un traitement à 180°C (figure 18) On se rappelle qu'avec l'oxygène moléculaire, plus la température de désorption était élevée et voisine de 950°C, plus l'exaltation était sensible.

On constate que, pour un échantillon, il est nécessaire de brûler sensiblement toujours la même quantité de Carbone après désorption, pour retrouver la vitesse stationnaire :ainsi, avec les échantillons de graphite polycristallin pour spectroscopie S_2 et S_3 et le carbone vitreux, il faut consommer respectivement 40 μg, 35 μg et 100 μg environ pour atteindre la vitesse stationnaire (figure 17 a,b,c).

c) Influence de la température de combustion

Dans ce qui précède, l'évolution de la vitesse a été étudiée, lorsque la combustion a lieu à température ambiante, Nous avons également effectué des expériences de combustion à des températures supérieures à la température ambiante et étudié l'influence des désorptions. L'évolution des vitesses de combustion est différente suivant la température à laquelle la combustion a lieu et, de ce fait, nous avons été amenés à distinguer des domaines de température que nous retrouverons d'ailleurs lors de l'exposé de l'influence de la température sur les vitesses de combustion.

- Températures de combustion inférieures à 100°C

Les phénomènes observés sont identiques à ceux rapportés à propos des combustions réalisées à la température ambiante. L'exaltation temporaire de la vitesse de combustion par une désorption est très nette ; l'influence de la température de désorption reste la même dès que celle-ci est supérieure à 180°C. Quelques résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 13.

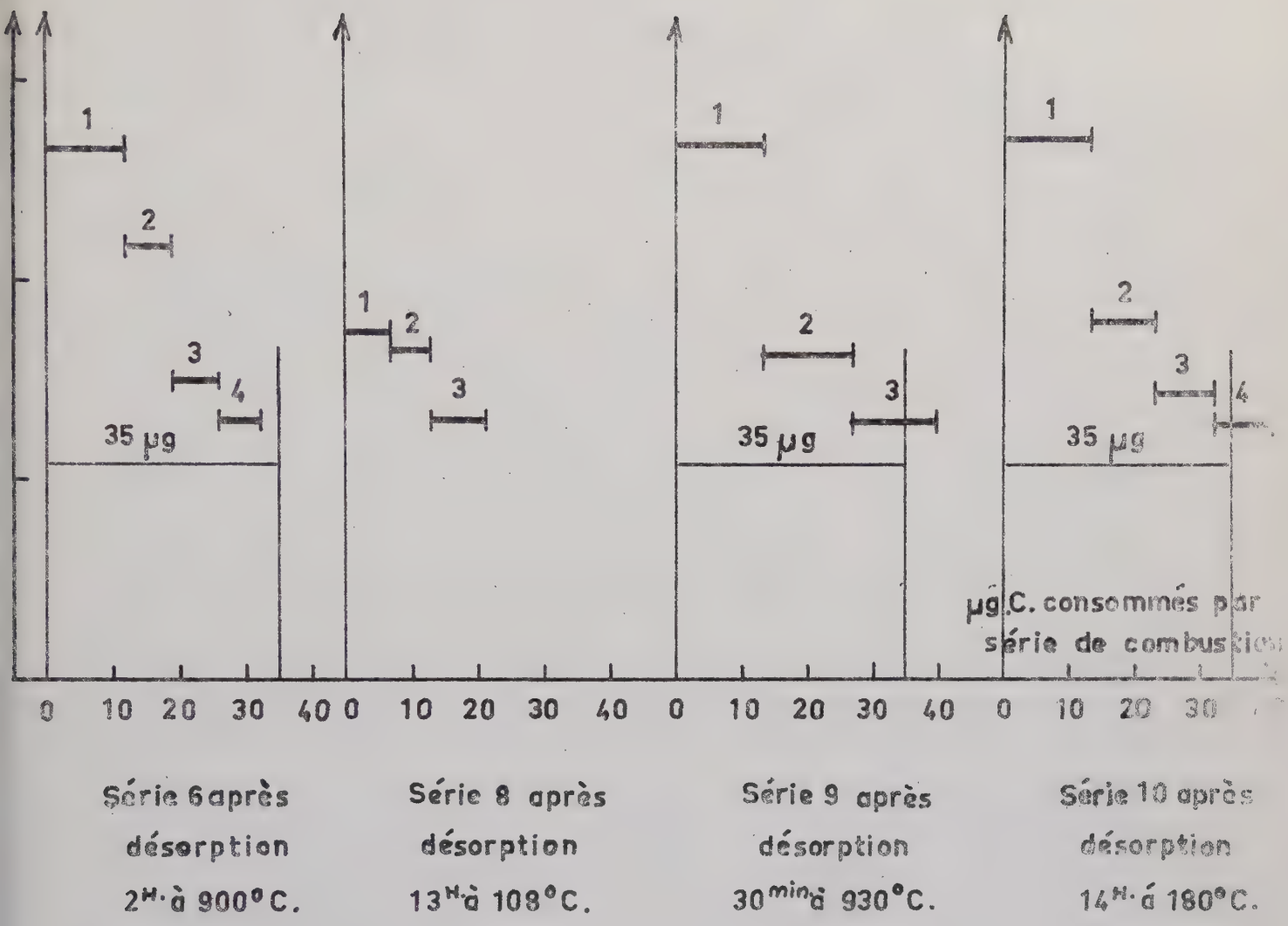


Fig. 18 _ Influence de la température de désorption sur les vitesses des combustions ultérieures.
raphite polycristallin pour spectroscopie. Echantillon S_3

TABLEAU 13

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_6

Distance échantillon-décharge : 20 cm, $P_{totale} = 1,68\ 10^{-1}$ mm Hg, $P_{O_{at}} = 2,5\ 10^{-2}$ mm Hg.

- Combustion à 60°C, après désorption 60 min, à 100°C.

Expérience N°	Durée en minutes.	Vitesse totale moyenne µg C. min^{-1}	Vitesse initiale / Vitesse stationnaire
1	5	2,5	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,32$
2	10	2,3	
3	15	1,9	

- Combustion à 85°C, après désorption 60 min, à 300°C

1	11	3,4	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,48$
2	8	2,6	
3	15	2,3	

- Combustion à 85°C, après désorption 30 min, à 180°C

1	5	4	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,7$
2	10	2,9	
3	10	2,35	

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_5

(Oxygène contenant 3 % N_2), $P_{O_{at}} = 4,3\ 10^{-2}$ mm Hg.

- Combustion à 100°, après désorption 35 h, à 180°C

1	7	9,4	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2$
2	10	4,5	
3	8	4,3	
4	15	4,4	
5	11	4,5	

- CARBONE VITREUX

- Combustion à 70°C, après désorption à 300°C

1	6	11,1	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,6$
2	15	7,5	
3	15	7,35	
4	10	6,9	

- PYROGRAPHITE RECUIT à 3000°, ECHANTILLON P_1

- Combustion à 95°C, après désorption à 120°C

1	10	2,65	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,15$
2	8	2,45	
3	10	2,35	

- Températures de combustion comprises entre 100 et 160°C

L'exaltation de la vitesse initiale de combustion est encore sensible mais les rapports $\frac{V_i}{V_{st}}$ sont relativement faibles, environ 1,1, quelle que soit la température de désorption supérieure à 180°C (tableau 14)

TABLEAU 14

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_6

- Combustion à 130°, après désorption à 600°C

Expérience n°	Durée en minutes.	Vitesse totale moyenne μg C. min^{-1}	Vitesse initiale / Vitesse stationnaire
1	5	16	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,14$
2	10	14,5	
3	10	14	

- Combustion à 150°C, après désorption à 600°C

1	10	23,5	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,11$
2	5	21,5	
3	12	21	

- PYROGRAPHITE RECUIT à 3000°, ECHANTILLON P_2

- Combustion à 150°C, après désorption à 600°C

1	5	10	$\frac{V_i}{V_{st}} = 1,06$
2	10	9,5	
3	5	9,45	

- Températures de combustion supérieures à 160°C

Il n'a pas été possible de détecter une augmentation de réactivité à la suite de désorptions à des températures supérieures. Dans ce domaine, il convient toutefois de se limiter à des températures de combustion voisines de 200°C, de façon à ce que la réaction de l'oxygène moléculaire n'intervienne pas.

Contrairement à ces observations, MARSH et al.(7) signalent qu'un dégazage à 850°C exalte la vitesse ultérieure de combustion de carbones au contact d'oxygène atomique même si celle-ci a lieu à des températures supérieures à 200°C. Cependant, comme les carbones utilisés par ces auteurs ont des surfaces très développées (450 - 1000 $m^2 . g^{-1}$) et qu'ils sont relativement impurs (98% de carbone), il est possible que dès 300-350°C, la réaction de l'oxygène moléculaire ait une vitesse initiale notable qui décroît progressivement avec l'avancement de la réaction.

d) Evolution irréversible des échantillons

Les échantillons de carbone utilisés ont été tantôt introduits directement dans notre appareil, tantôt traités à 1100-1200°C par un courant de chlore sec mélangé à l'azote en vue de les purifier avant leur introduction. Quelquefois, après leur introduction, ils ont subi des combustions répétées avec l'oxygène moléculaire. De toutes façons, avant de commencer les expériences de combustion avec l'oxygène atomique, ils ont été portés à des températures relativement élevées (sauf l'échantillon S2) sous vide, ce qui a provoqué la désorption de l'oxygène fixé sur leur surface. Quels que soient les traitements subis au préalable par ces divers échantillons, la vitesse initiale de réaction avec l'oxygène atomique a toujours été trouvée très élevée et en tout cas supérieure à celle qui a été observée ultérieurement à la suite des désorptions lorsque l'échantillon a déjà été corrodé par l'oxygène atomique. Ensuite, la vitesse de réaction décroît peu à peu au fur et à mesure que les combustions se succèdent jusqu'à ce que la vitesse devienne stationnaire ; les rapports $\frac{V_i}{V_{st}}$ entre la vitesse initiale et la vitesse stationnaire, dans ces premières séries d'expériences de combustion sont nettement plus grands que ceux que l'on observe ultérieurement. Ainsi dans le cas de l'échantillon de graphite pour spectroscopie S_3, le rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ de la première série de combustion atteint la valeur de 70 environ ; dans tous les autres cas, ce rapport est au moins égal à 8,2. Les résultats expérimentaux montrent qu'au fur et à mesure de la consommation de l'échantillon par combustion avec l'oxygène atomique, le rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ décroît progressivement après des désorptions réalisées dans des conditions identiques et devient sensiblement constant après un avancement suffisant de la réaction de combustion ; en effet, l'exaltation de la vitesse après plusieurs séries d'expériences de combustion ne permet d'atteindre qu'un rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ de 2. Ainsi pour le graphite polycristallin pour Spectroscopie S_2, le rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ qui est de 23 après la première désorption à 400°C, prend les valeurs 5, puis 3, 1 et 3 après la quatrième désorption, l'échantillon ayant été porté à des températures voisines de 400°C durant toutes ces désorptions ; le rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ est sensiblement constant pour l'échantillon S_2, après la huitième série d'expériences de combustion (figure 16), la consommation de l'échantillon étant alors de 2 mg pour une masse initiale de 789 mg. Nous avons ainsi noté que le rapport CO/CO_2 des produits de réaction (bien que ce rapport n'ait pas une signification fondamentale dans ces expériences, paragraphe I. 4) diminue en même temps que la vitesse ; quelquefois dans la combus-

TABLEAU 15

PREMIERE SERIE DE COMBUSTION AVEC L' OXYGENE ATOMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN POUR SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_2

Traitement antérieur : désorption à température ambiante 72 heures sous 10^{-5} mm Hg.

Distance échantillon-décharge : 20 cm -
Pression totale = 2,25 10^{-1} mm Hg - $P_{O_{at}}$ = 3,6 10^{-2} mm Hg.

Expérience N°	Durée en min.	CO. recueilli µg C. min^{-1}	CO_2 recueilli µg C. min^{-1}	Vitesse moyenne totale µg C.min^{-1}	Quantité totale brûlée µgC	Vitesse initiale / Vitesse stationnaire
1	4	51	20,9	71,9	287,6	$\frac{V_i}{V_{st}} = 54$
2	3	25,2	21	46,2	426,2	
3	4	5,4	6,8	12,2	475	
4	4	0,8	1,64	2,44	484,76	
5	5	0,29	1,05	1,34	491,46	
6	5	0,32	1,14	1,46	498,76	
7	20	0,35	0,99	1,34	525,56	
8	30	0,4	1	1,4	567,56	

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_6

Traitement antérieur : Courant de chlore 1200°C, désorption sous vide à 900°

Distance échantillon-décharge : 20 cm,
Pression totale = 1,68 10^{-1} mm Hg - $P_{O_{at}}$ = 2,15 10^{-2} mm Hg.

1	5	16	11	27	135	$\frac{V_i}{V_{st}} = 21$
2	8	1,6	3,5	5,1	175,8	
3	10,5	0,48	1,4	1,88	195,54	
4	15	0,27	0,95	1,22	213,84	
5	10	0,3	0,95	1,25	226,34	

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_5

Traitement antérieur : Combustion avec l'oxygène moléculaire à 600°C, désorption sous vide à 980°C

- Distance échantillon-décharge : 21 cm
  P_{totale} = 9,25 10^{-2} mm Hg. PO_{at} = 1,8 10^{-2} mm Hg

1	2	20	11	31	62	$\frac{V_i}{V_{st}}$ = 27
2	5	3	1,7	4,7	85,5	
3	5	0,71	0,66	1,37	92,35	
4	5	0,57	0,72	1,29	98,8	
5	5	0,44	0,68	1,12	104,4	
6	6	0,45	0,7	1,15	111,3	

- CARBONE VITREUX

Traitement antérieur : Courant de chlore 1200°C, combustion O_2

- Distance échantillon-décharge : 26 cm,
  P_{totale} = 1,15 10^{-1} mm Hg - PO_{at} = 1,5 10^{-2} mm Hg

1	5	13,5	12	25,5	127,5	$\frac{V_i}{V_{st}}$ = 9,4
2	10	8	10	18	307,5	
3	5	6,3	8	14,3	379	
4	6	5,5	6	11,5	448	
5	10	2,1	2,9	5	498	
6	10	0,95	1,65	2,6	524	
7	15	1	1,7	2,7	551,5	

- PYROGRAPHITE RECUIT à 3000°C, ECHANTILLON P_2

Traitement antérieur : Courant de chlore à 1200°C, combustion avec O_2

Distance échantillon-décharge : 15 cm
P_{totale} = 1,27 10^{-1} mm Hg. - PO_{at} = 2,3 10^{-1} mm Hg

1	10	2	2,5	4,5	45	$\frac{V_i}{V_{st}}$ = 8,2
2	10	0,15	0,43	0,58	50,8	
3	15	0,13	0,37	0,5	58,3	
4	5	0,15	0,4	0,55	60,5	

tion initiale, le principal produit recueilli est CO.

Le tableau 15 rapporte les résultats obtenus dans cette première série d'expériences de combustion effectuées à la température ambiante pour quelques uns des différents échantillons utilisés (pour chaque échantillon, les indications relatives aux traitements antérieurs à la combustion avec l'oxygène atomique et les conditions expérimentales de ceux-ci précèdent le tableau correspondant).

Nous ne reviendrons plus sur l'interprétation de ces vitesses initiales très élevées mais nous signalons ici que l'intervention d'impuretés catalytiques superficielles présentes sur la surface d'échantillons nouvellement introduits ne peut être retenue. En effet, le traitement préalable à haute température sous courant de chlore a pour effet de volatiliser tous les éléments dont le chlorure est volatil à 1100 - 1200°C. Par ailleurs, les impuretés métalliques qui sont des catalyseurs reconnus de la combustion par l'oxygène moléculaire ne sont pas des catalyseurs de la combustion par l'oxygène atomique ; en effet, les composés métalliques sont généralement des catalyseurs de recombinaison de l'oxygène atomique ; ils diminuent donc sa concentration au voisinage de la surface de carbone et, en conséquence, la vitesse de combustion est plus faible (4), (6), (25).

En conclusion, les désorptions sous vide provoquent toujours une exaltation de la vitesse de combustion à température ambiante ; cependant les vitesses initiales de combustion après désorption sont de moins en moins élevées au fur et à mesure que l'échantillon a été brûlé puis restent sensiblement constantes après consommation d'une quantité suffisante de l'échantillon par combustion avec l'oxygène atomique.

2. Effet d'une combustion préalable avec l'oxygène moléculaire

Dans cette recherche de l'influence d'un traitement préalable sur la combustion ultérieure avec l'oxygène atomique, nous avons voulu voir quel est l'effet d'une combustion avec l'oxygène moléculaire. C'est pourquoi l'échantillon de graphite S_3 a été soumis à des combustions dans l'oxygène moléculaire à 600°C et ensuite à des combustions avec l'oxygène atomique à la température ambiante (tableau 16.) La vitesse de combustion qui est alors initialement élevée décroît progressivement, phénomène analogue à celui observé après désorption sous vide. Il est à noter que la combustion avec l'oxygène moléculaire avait eu lieu à 600°C température qui

provoque normalement la désorption des oxydes de surface formés à la température ambiante par réaction avec l'oxygène atomique.

TABLEAU 16

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_3

Distance échantillon-décharge = 20 cm $P_{totale} = 2,24\ 10^{-1}$ mm Hg, $P_{O_{at}} = 3,6\ 10^{-2}$ mm Hg

- Série 14 à température ambiante, après consommation de 5 mg. de Carbone par combustion avec l'oxygène moléculaire à 600°C.

Expérience	Durée en min.	Vitesse totale moyenne $\mu g.\ C\ min^{-1}$	Quantité brûlée $\mu g.\ C$	Vitesse initiale / Vitesse stationnaire
1	4,5	4,84	21,78	$\frac{V_i}{V_{st}} = 3,7$
2	4	2,86	33,22	
3	3	1,95	39,07	
4	4	1,55	45,27	
5	4	1,38	50,79	
6	4	1,32	56,07	
7	30	1,31	95,37	

- PYROGRAPHITE RECUIT à 3000°C - ECHANTILLON P_2

- Série 4, à température ambiante, après combustion avec l'oxygène moléculaire à 685°C.

1	2	2,05	4,1	$\frac{V_i}{V_{st}} = 4$
2	2	1,25	6,6	
3	10	0,61	12,7	
4	10	0,49	17,6	

Toutefois, l'effet de la combustion à 600°C est quantitativement différent de celui d'une désorption sous vide ; en effet, après combustion à 600°C, le rapport $\frac{V_i}{V_{st}}$ de vitesses de combustion avec l'oxygène atomique est de 3,7 alors qu'à la suite de désorption, il est de 2 environ ; de plus la quantité de carbone brûlée avant d'atteindre la vitesse stationnaire est légèrement plus élevée (55 μg) au lieu de 35 μg après désorption. On pourrait penser que le

développement de la surface de l'échantillon lors de la combustion avec O_2 permettrait d'expliquer cet accroissement de rapport $\frac{Vi}{V_{st}}$; cette explication ne peut être retenue car la vitesse stationnaire de réaction de l'oxygène atomique reste la même.

En conséquence, l'influence de la combustion avec l'oxygène moléculaire est d'accroître la réactivité propre de la surface du carbone vis-à-vis de l'oxygène atomique.

Remarque :

Les combustions avec l'oxygène moléculaire n'ont pas d'influence sensible si la réaction carbone-oxygène atomique est effectuée à température supérieure à 160°C.

II - B VITESSES STATIONNAIRES DE COMBUSTION

Nous avons vu que, si la vitesse de combustion peut évoluer sous l'effet de divers traitements thermiques, elle atteint progressivement une valeur stationnaire, après quelques expériences successives de combustion. Nous pensons utile de souligner ici que, dans des conditions données de température et de pression d'oxygène atomique, nous avons retrouvé strictement la même vitesse stationnaire (aux erreurs expérimentales près), malgré les traitements variés subis dans l'intervalle par l'échantillon. Ainsi dans le cas du pyrographite P_2, sa vitesse de combustion à la température ambiante, sous une pression d'atomes d'oxygène égale à 2,3 10^{-2} mm Hg, a été de 0,50 $\pm$ 0,02 μg. min^{-1} dans deux expériences entre lesquelles la masse a diminué de 5% par suite de combustions avec l'oxygène moléculaire et l'oxygène atomique à hautes températures.

La vitesse stationnaire de combustion avec l'oxygène atomique est donc une grandeur reproductible à environ 5 % près ; cette marge d'erreur est relativement faible quand on se rappelle que les atomes d'oxygène sont produits dans une décharge électrique qui n'est pas bien contrôlable.

Nous avons examiné l'influence de la température ainsi que celle de la pression partielle d'oxygène sur cette vitesse stationnaire.

1. Influence de la température :

Il est clair que cette étude n'a de sens que dans la mesure où la température de l'échantillon est connue avec précision ; cette question a déjà été discutée en détail (paragraphe I, 2).

Il convient également de remarquer ici que l'on a souvent effectué plusieurs expériences de combustion à la même température de façon à bien s'assurer de la constance de la vitesse. A ce propos, nous avons fait les observations suivantes lorsqu'on change la température de combustion d'une expérience à l'autre :

Lorsqu'après une série de combustions à une température donnée, on élève rapidement celle-ci (sans désorption notable dans l'intervalle), la vitesse de combustion est alors dans les premiers instants légèrement inférieure (10 % environ) à celle qui s'établira ultérieurement.

Si, par contre, on passe à une température de combustion plus basse, la vitesse initialement trouvée est plus élevée que la vitesse stationnaire atteinte au bout

de quelques expériences ; les rapports Vi/Vst observés dans ces conditions sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés après désorptions aux mêmes températures ; ainsi avec l'échantillon de pyrographite P_2 quand on passe de 172°C à 98°C, le rapport entre la vitesse initiale à 98°C et la vitesse stationnaire est de 1,8 .

Il est toutefois à noter que, pour atteindre la vitesse stationnaire de combustion, lorsque l'échantillon a été fortement corrodé par combustion à une température supérieure, il faut une consommation plus importante de l'échantillon qu'après les seules désorptions ; ainsi avec le Carbone vitreux, 340 μg de carbone ont été consommés pour atteindre la vitesse stationnaire à 70°C après une combustion à 300°C et seulement 240 μg après désorption ; le rapport V_i/V_{st} était de 2,1 au lieu de 1,6 après la désorption à 300°C.

Il est à noter que, d'une part, les effets signalés ci-dessus, sont d'autant plus sensibles que la différence entre les températures de deux séries de combustion qui se suivent, est importante et, d'autre part, dans le domaine de températures supérieures à 160°C, ces effets sont négligeables quand on change la température de combustion d'une expérience à l'autre.

Compte tenu des phénomènes perturbateurs que nous venons d'indiquer, les vitesses de combustion d'un échantillon ont été déterminées à diverses températures, la pression d'oxygène moléculaire et la puissance du générateur étant maintenues constantes ; la pression d'oxygène atomique n'a pu être contrôlée dans tout le domaine de température exploré,mais du moins certaines expériences (voir chapitre interprétation) permettront d'avoir une idée de la quantité d'atomes atteignant l'échantillon jusqu'à 200°C, quantité qui reste du même ordre que celle mesurée à température ambiante.

Qualitativement, nous avons observé que la vitesse de combustion croît avec la température d'une façon qui n'est d'ailleurs pas uniforme ([10]). Les résultats expérimentaux sont rapportés dans les tableaux 17. La courbe de la figure 19 représente les variations de la vitesse moyenne totale de combustion exprimée en microgrammes de carbone gazéifiés par minute, en fonction de la température pour l'échantillon de graphite pour spectroscopie S_6.

Afin d'évaluer commodément les énergies apparentes d'activation, ces résultats ont été portés dans des diagrammes log (Vitesse) en fonction de 1/T°K. Les figures 20, 21, 22 montrent l'allure de tels diagrammes. Un fait important se

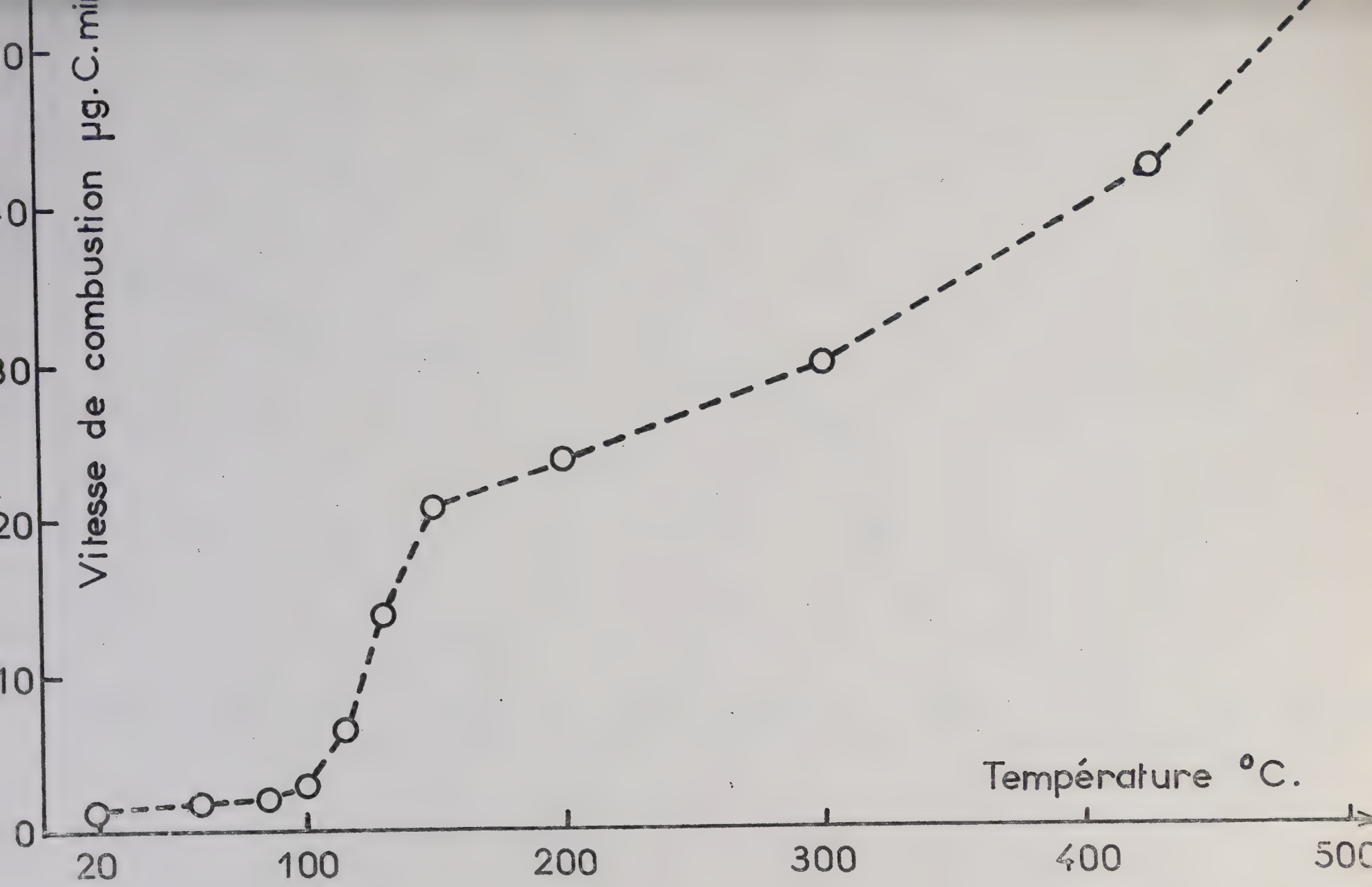


Fig.19 _Evolution de la vitesse avec la température.
Graphite polycristallin pour spectroscopie, Echantillon S_6

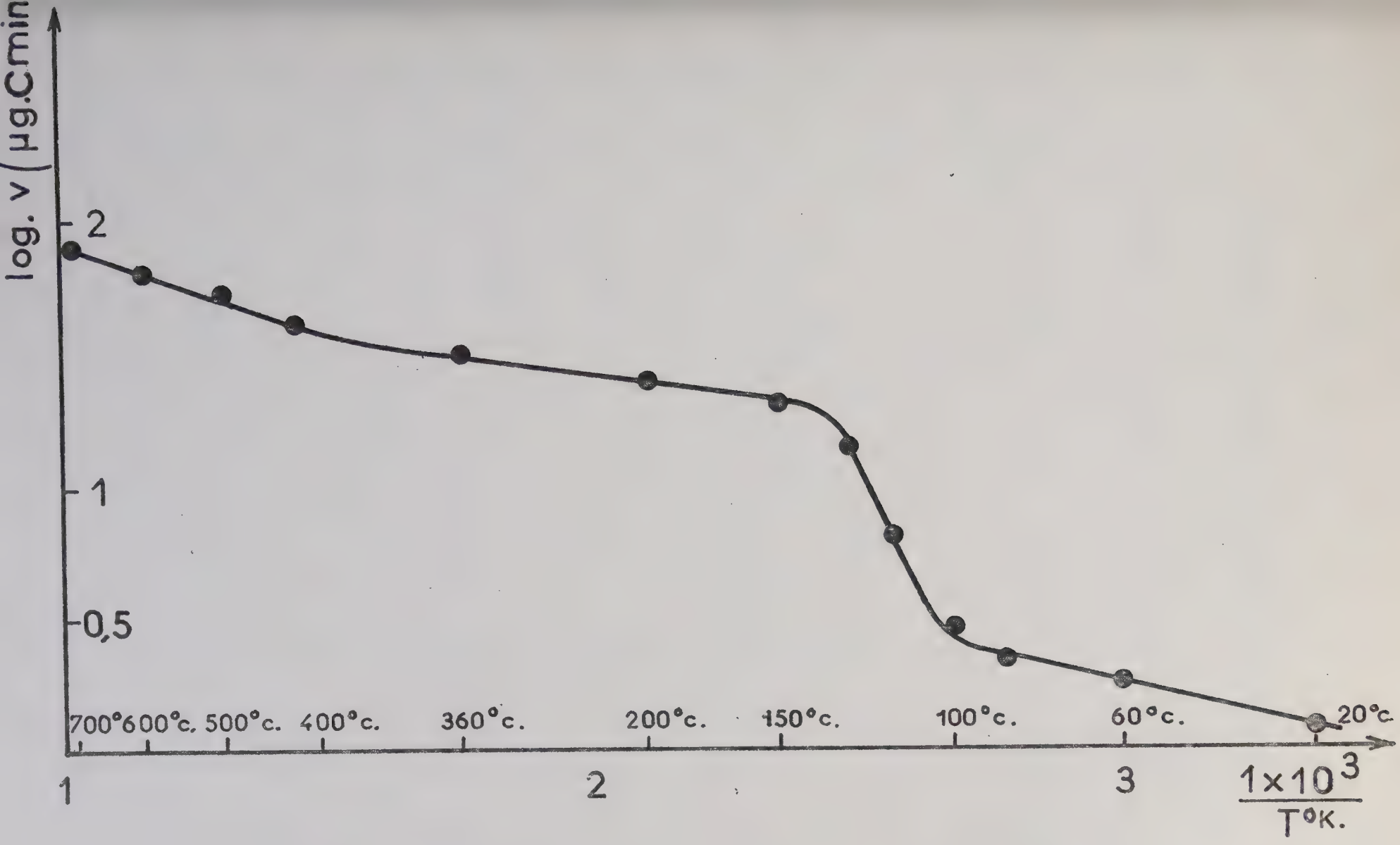


Fig. 20_Vitesse de combustion du graphite polycristallin pour spectroscopie en fonction de la température. Echantillon S_6

TABLEAUX 17

VITESSE DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

TABLEAU 17 a

- GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE - ECHANTILLON S_6

Distance décharge-échantillon 20 cm, échantillon 12 cm à l'intérieur du four.

$P_{totale} = 1,68\ 10^{-1}$ mm Hg.

Température de la série de combustion (traitement immédiatement antérieur).	Expérience N°	Durée en min.	Vitesse totale moyenne $\mu g\ C.\ min^{-1}$	Pression partielle mesurée d'oxygène atomique
20°C (Désorption 14h à 300°C)	1	5	2,8	$2,5\ 10^{-2}$ mm Hg
	2	10	1,7	
	3	10	1,23	
	4	10	1,23	
	5	10	1,25	
100°C (Combustion Oat à 150°C)	1	4	6,5	
	2	6	3,8	
	3	10	2,95	
	4	5	3	
115°C (Combustion Oat à 85°C	1	10	6,6	
	2	10	6,7	
200°C (Désorption à 200°C)	1	6	24,5	$1,4\ 10^{-2}$ mm Hg
	2	8	24	
300°C (Combustion Oat 200°C)	1	10	30	
425°C (Combustion Oat à 300°C)	1	5	38	
	2	5	42	
	3	5	42,5	
500°C (Combustion Oat à 425°C)	1	4	57	
	2	4	55	
600°C (Combustion Oat. à 500°C)	1	3	63	
700°C (Combustion Oat. à 600°C)	1	4	78	
	2	3	80	
800°C (Combustion Oat à 700°C)	1	3	117	
	2	4	120	
800°C (Combustion O_2 moléculaire à 800°C)	1	4	112	

TABLEAU 17 b

CARBONE VITREUX

- Distance décharge-échantillon : 26 cm - Echantillon à 5 cm à l'intérieur du four
$P_{totale} = 1,2.10^{-1}$ mm Hg.

Température de la série de combustion (Traitement immédiatement antérieur)	Expérience N°	Durée en min.	Vitesse totale moyenne µg C. min-1
0°C (Combustion O at. à -75°C)	1	10	1,22
	2	25	1,13
30°C (Combustion Oat. à 56°C)	1	15	3,3
	2	10	3,15
56°C (Combustion Oat. à 70°C)	1	15	4,5
85°C (Combustion Oat. à 23°C)	1	10	11
106°C (Combustion Oat. à 114°C)	1	4	25
114°C (Combustion Oat. à 85°C)	1	4	33,5
	2	6	35
138°C (Combustion Oat. à 106°C)	1	4	46,5
	2	4	47,5
220°C (Combustion Oat. à 138°C)	1	4	50,5
	2	4	52
300°C (Combustion Oat. à 220°C	1	3,5	56,5
400°C (Combustion Oat. à 300°C)	1	3	63,5
	2	4	64,5

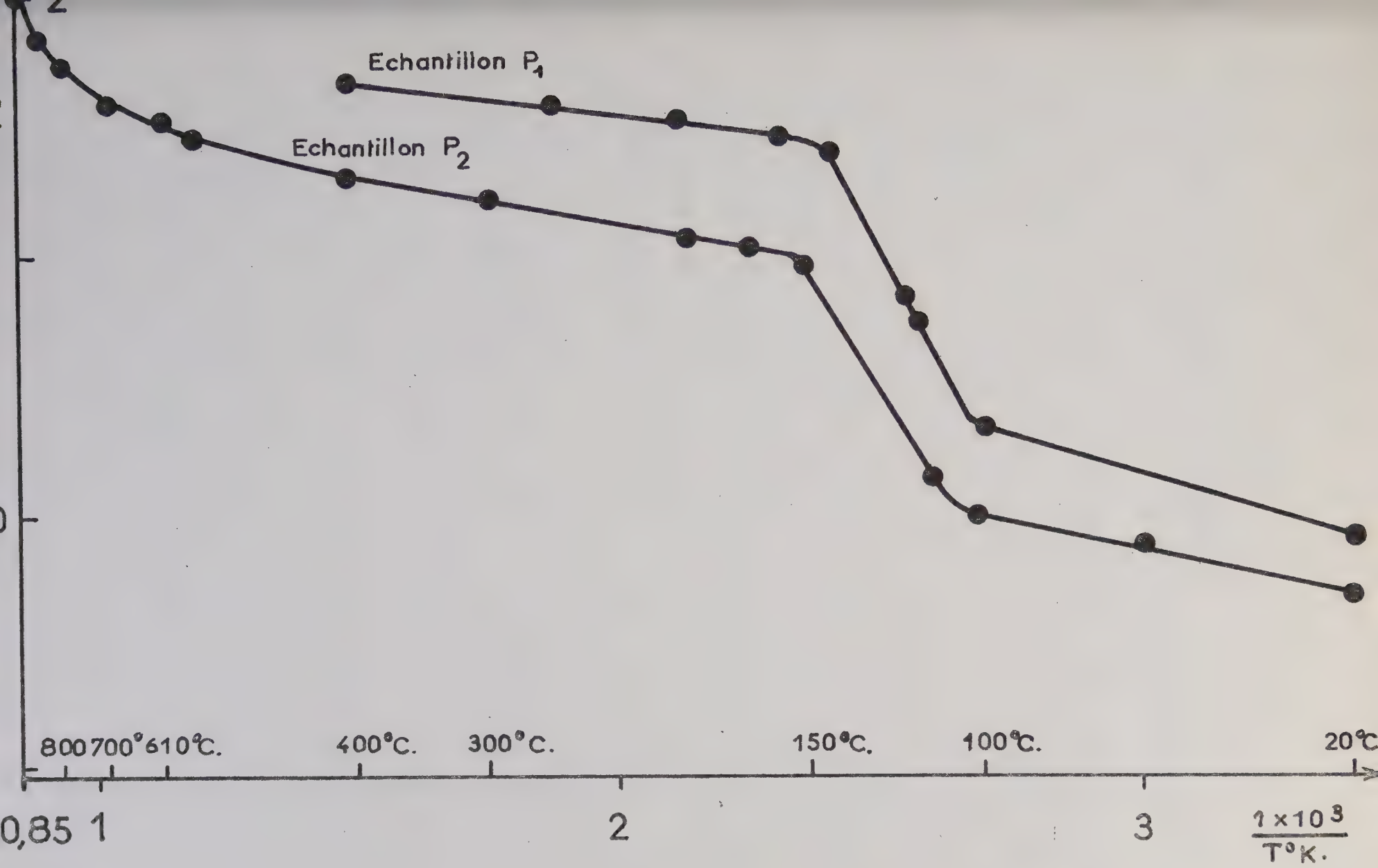


Fig. 21 _ Vitesse de combustion du pyrographite recuit à 3000°C. en fonction de la température

TABLEAU 17c

PYROGRAPHITE RECUIT à 3000°C - ECHANTILLON P_2

Distance décharge-échantillon 16 cm ; échantillon 12 cm à l'intérieur du four, $P_{totale} = 1,27\ 10^{-1}$ mm Hg

Température de la série de combustion	Expérience N°	Durée en minutes	Vitesse totale moyenne $\mu g\ C.\ min^{-1}$
60°C (Combustion Oat. à 20°C)	1	15	0,77
98°C (Combustion Oat. à 172°C)	1	5	1,8
	2	10	1,1
	3	6	1,01
112°C (Combustion Oat. à 20°C)	1	15	1,5
172°C (Combustion Oat. à 150°C)	1	5	11,1
196°C (Combustion Oat. à 300°C)	1	5	12
	2	8	11,9
300°C (Combustion Oat. à 900°C)	1	6	17
400°C (Combustion Oat. à 20°C)	1	4	20
	2	7	22
	3	10	22
574°C (Combustion Oat. à 400°C)	1	4	30
610°C (Combustion Oat. à 574°C)	1	6	34
700°C (Combustion Oat. à 610°C)	1	4	39
800°C (Combustion Oat. à 700°C)	1	3	55
852°C (Combustion Oat. à 800°C	1	3	70
900°C (Combustion Oat. à 852°C)	1	3	101

dégage de ces diagrammes ; les variations des vitesses de combustion en fonction de la température sont très semblables malgré la diversité des structures et des textures des échantillons étudiés.

A première vue, il apparaît qu'il convient de distinguer quatre domaines de température :

- au-dessous de 100°C : la vitesse de combustion est relativement faible et varie peu avec la température ; l'énergie apparente d'activation est d'environ 3 kcal. mole^{-1} pour les différents échantillons.

- entre 100°C et 160°C, la vitesse de combustion croît rapidement avec la température ; l'énergie apparente d'activation est environ de 15 kcal.mole^{-1}. Avec le carbone vitreux, la distinction entre le premier domaine et ce second domaine de température est moins nette qu'avec les autres échantillons.

- au-dessus de 160°C et jusqu'à 500°C, la vitesse de combustion ne croît que faiblement avec la température.

- au-dessus de 500°C, la vitesse de combustion manifeste une certaine recroissance avec la température due à l'intervention de l'oxygène moléculaire qui réagit de façon notable (IIème Partie) à ces températures, avec les carbones utilisés.

Les énergies apparentes d'activation déterminées pour chaque échantillon sont consignées dans le tableau 18.

Au cours de ces expériences, la puissance du générateur était maintenue constante mais il est à peu près certain que la quantité d'atomes arrivant au-dessus de l'échantillon doit diminuer à cause de la recombinaison qui est plus rapide quand la température s'élève. Néanmoins, il est probable que cette vitesse de recombinaison varie de façon monotone lorsque la température croît, en conséquence, les anomalies des variations de la vitesse de réaction en fonction de la température sont bien des caractéristiques cinétiques de cette réaction.

Quelques points sont à souligner dans cette étude expérimentale de l'influence de la température sur la vitesse de combustion. Dans le cas du carbone vitreux, nous avons déterminé la vitesse de combustion à la température de - 75°C ; il ne semble pas que d'autres auteurs aient opéré à des températures aussi basses.

Remarque :

Au cours de quelques expériences à haute température, la décharge habituellement rose prend une coloration bleutée par suite de l'excitation des molécules de CO et CO_2(7) qui parviennent dans la décharge par diffusion ; les vitesses de combustion d'ailleurs bien reproductibles, sont très élevées, la dissociation de O_2 devant sans doute être plus importante.

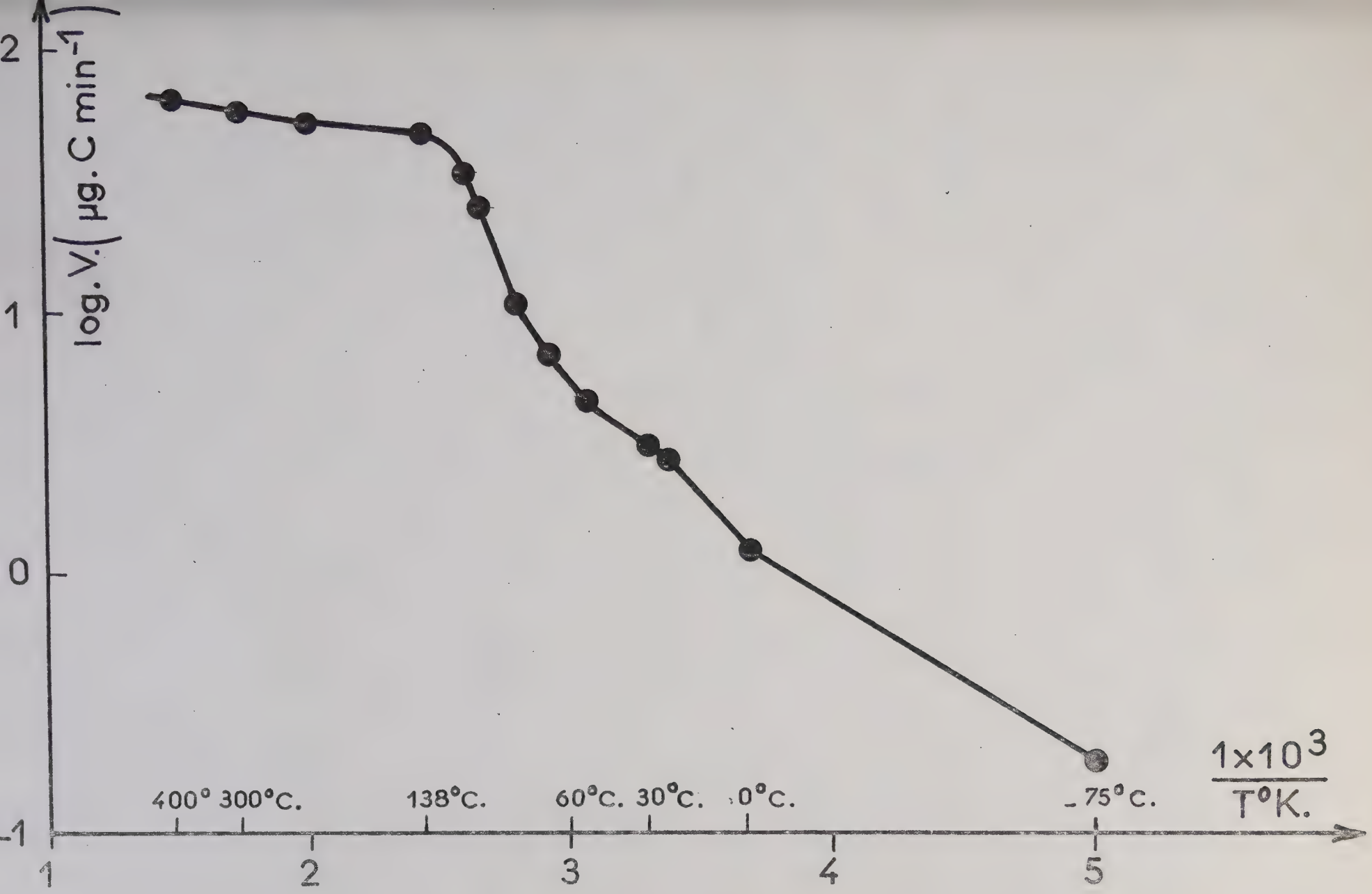


Fig. 22_Evolution de la vitesse de combustion du carbone vitreux en fonction de la température

TABLEAU 18

ECHANTILLONS	INTERVALLE de TEMPERATURE	ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE, kcal.mole^{-1}
1er Domaine de Température.		
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE Echantillon S_5	25°C - 100°C	3,3
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE Echantillon S_6	20°C - 100°C	2,35
PYROGRAPHITE P_1	20°C - 95°C	2,95
PYROGRAPHITE P_2	20°C - 98°C	2
CARBONE VITREUX	- 75°C à 0°C	2,7
	0°C à 23°C	5,4
	23°C - 56°C	3
	56°C - 85°C	4,3
2ème Domaine Intermédiaire 100°C - 160°C		
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE Echantillon S_5	100°C - 150°C	16,2
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE Echantillon S_6	100°C - 137°C	15,8
PYROGRAPHITE P_1	103°C - 145°C	17
PYROGRAPHITE P_2	112°C - 150°C	15,5
CARBONE VITREUX	85°C - 114°C	11
3ème Domaine de Température 160°C - 400°C		
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE Echantillon S_5	200°C - 425°C	1,6
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE Echantillon S_6	205°C - 400°C	1,4
CARBONE VITREUX	138°C - 400°C	0,6
PYROGRAPHITE P_1	200°C - 400°C	1,1
PYROGRAPHITE P_2	196°C - 400°C	1,65

Expérimentalement, cette température de - 75°C a été obtenue en disposant autour du tube laboratoire 5 Kg de glace carbonique broyés et contenus dans une caisse laissant juste passer par deux orifices le tube laboratoire. Trois thermocouples (deux en nickel-chrome et un en cuivre-constantan) fixés sur le tube laboratoire au niveau de l'échantillon de carbone permettent de contrôler la température qui n'a pas varié pendant la durée des expériences.

Même à cette température de - 75°C, les deux produits recueillis sont CO(40%) et CO_2(60 %) ; les vitesses globales de combustion sont rapportées dans le tableau 19.

TABLEAU 19

COMBUSTION DU CARBONE VITREUX à - 75° C.

Pression totale du courant gazeux	Puissance de sortie au générateur	Durée en minutes	Vitesse de combustion μg C. min $^{-1}$
6. 10^{-2} mm Hg	40 w.	10 mn.	0,172
1,2 10^{-1} mm Hg.		10 mn.	0,181
		6 mn.	0,185

Ce même montage expérimental a été utilisé pour effectuer des expériences à 0°C ; la glace carbonique est alors simplement remplacée par de la glace fondante.

La vitesse globale de combustion est alors de 1,2 μg C.min^{-1} dont un tiers recueilli sous forme de CO, pour une pression d'oxygène moléculaire de 1,2 10^{-1}mm Hg.

Enfin les résultats de combustion donnés pour l'échantillon de carbone spectroscopique S_5 ont été obtenus en envoyant un mélange d'oxygène contenant quelques % d'azote. Nous avons constaté, en accord avec d'autres auteurs ([34]), que la présence d'azote favorise la dissociation de l'oxygène. Dans l'ensemble, la variation de vitesse en fonction de la température est très semblable à celle obtenue lorsque l'oxygène utilisé est très pur (figure 23) ; toutefois les vitesses observées aux températures supérieures à 100°C sont plus élevées (tableau 20) par suite d'une pression partielle en atomes plus importante (supérieure d'environ 30% à la valeur trouvée avec un courant d'oxygène pur).

Dans le domaine de températures supérieures à 200°C, les différents auteurs ([3]), ([7]) s'accordent pour admettre que la vitesse de réaction dépend peu de la température (énergie d'activation très faible).

MARSH et al. ([7]) sont les seuls à avoir effectué une étude de l'influence de la température similaire à la nôtre ([10]). L'allure générale des courbes log (vitesse) = f $\left(\frac{1}{T°K}\right)$ est assez semblable à celle des figures 20 à 23 ; cependant on ne

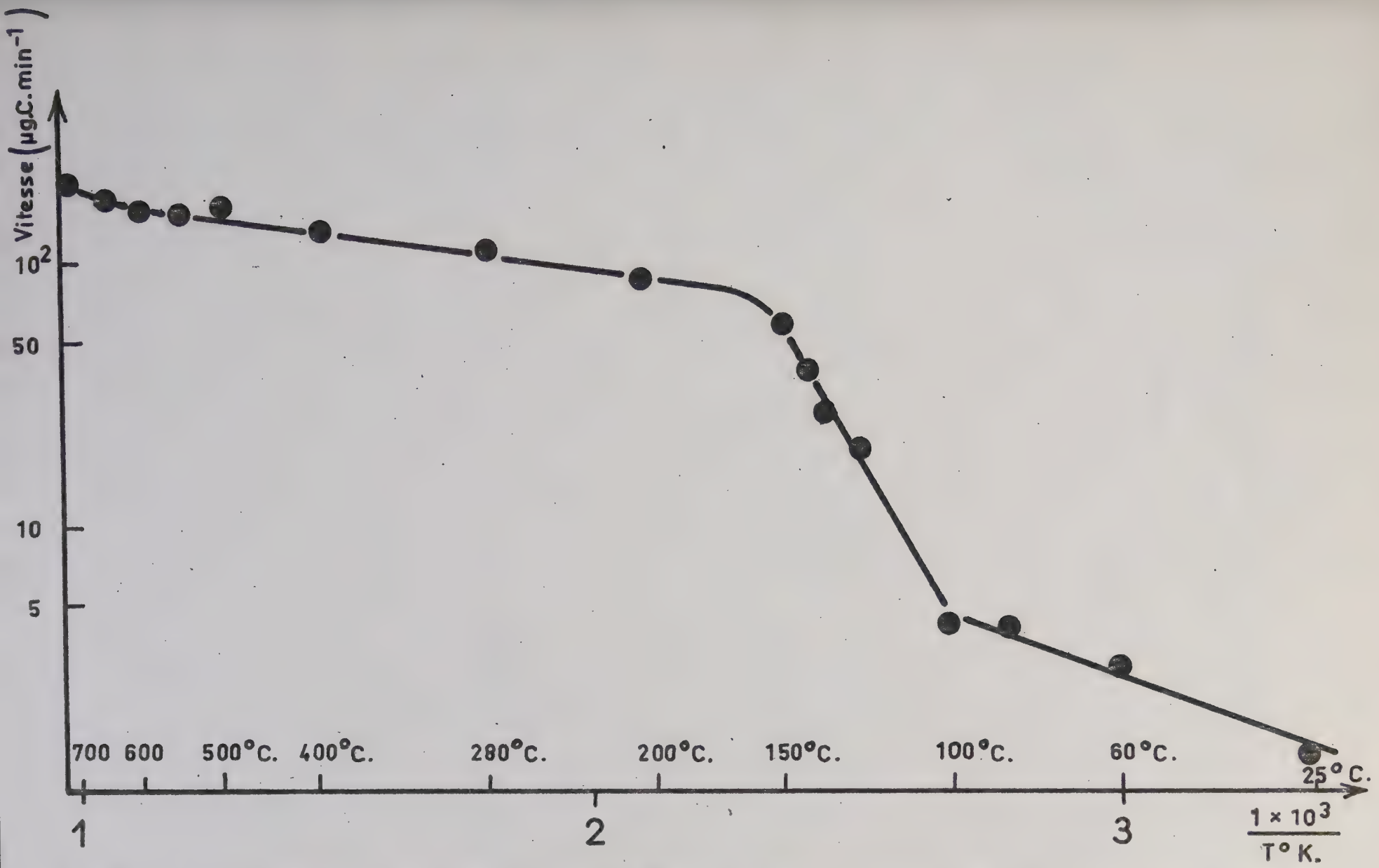


Fig. 23 _ Variation de la vitesse de combustion en fonction de la température avec un mélange $(O_2 + 3\% N_2)$ soumis a la décharge électrique. Graphite pour spectroscopie. Echantillon S_5.

TABLEAU 20

GRAPHITE POLYCRISTALLIN pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_5

- Combustion dans un courant d'oxygène contenant 3% d'Azote, soumis à la décharge électrique.

Distance décharge-échantillon : 15 cm.

TEMPERATURE (traitement immédiatement antérieur)	Expérience N°	Durée en min.	Vitesse moyenne $\mu g.C.\ min^{-1}$	Pression O atomique mesurée mm Hg
25°C			1,42	$4,5.10^{-2}$
65°C Combustion O at. à 85°	1	5	3,1	
	2	10	2,98	
	3	10	2,8	
85°C Combustion Oat. à 122°	1	11	7,6	
	2	13	6,6	
	3	6	4,1	
	4	6	3,7	
122°C Combustion Oat. à 137°C	1	12	20,5	
	2	10	19	
137°C Combustion O at.à 530°C	1	5	32,5	
	2	10	29,5	
	3	10	28	
150°C Désorption à 800°C	1	4	64,5	
	2	6	61	
	3	6	60	
205°C Combustion Oat. à 150°C	4	2,50	80	4.10^{-2}
	2	3	82,5	
280°C Combustion Oat. à 205°C	1	2	107,5	
	2	2	105	
400°C Combustion Oat. à 280°C	1	2	125	
	2	2	128	
500°C Combustion Oat. à 500°C	1	2,5	163	
	2	2	164	
550°C Combustion Oat. à 530°C	1	2	160	
600°C Combustion Oat. à 550°C	1	2	160	
	2	2	158	
650°C	1	3	170	
700°C Combustion Oat. à 600°C	1	2	190	
	2	2	193	

distingue pas nettement le domaine de températures inférieures à 100°C ; cela est certainement dû à la méthode expérimentale utilisée par Marsh ([4]), ([7]) qui est gravimétrique et moins sensible que notre méthode manométrique.

2) Influence de la pression d'oxygène atomique

L'ordre cinétique de la réaction en fonction de la pression d'oxygène atomique serait ici l'exposant n de la pression P_o, dans la relation exprimant la vitesse de combustion sous la forme :

$$V = A_o . P_o^{\,n} e^{-\frac{E}{kT}}$$ que l'on écrit aussi :

$$V = K(T)\, P_o^{\,n}$$

où P_o serait la pression d'oxygène atomique constante, régnant au-dessus de chaque point de la surface active de l'échantillon durant la réaction. Nous discuterons plus loin (chapitre interprétation, I, d) des difficultés rencontrées pour connaître P_o avec suffisamment de précision. En fait, nous ne connaissons que la pression d'oxygène atomique P_{oA} mesurée au niveau de l'échantillon mais en son absence, aussi nous est-il impossible de parler d'ordre cinétique. Toutefois, nous avons calculé l'exposant n' de la pression P_{oA} mesurée si on exprime la vitesse de combustion par $V = K\,(T)\, P_{oA}^{\,n'}$

Les valeurs de n' sont rapportées dans le tableau 21.

Il est évidemment délicat de tirer des conclusions de ces calculs, cependant les constations suivantes peuvent être faites :

- à température ambiante (où P_o est de l'ordre de grandeur de P_{oA}), il semble que la pression d'oxygène atomique qui atteint le carbone est en excès par rapport à la quantité consommée par la réaction. Ce qui précède laisserait supposer que l'ordre de la réaction serait voisin de zéro.

A 200°C, nous pouvons seulement dire que les vitesses de combustion sont en première approximation proportionnelles aux pressions d'oxygène atomique mesurées, c'est-à-dire aux quantités d'oxygène atomique pouvant atteindre le carbone.

TABLEAU 21

ECHANTILLON	Température	Vitesse de Combustion μg C. min^{-1}	P_{oA} mesurée en l'absence de l'échantillon. mm Hg.	n'
PYROGRAPHITE P_2	200°C	V_1 = 10,6 V_2 = 16,8	$1,8.10^{-2}$ 3.10^{-2}	0,9
PYROGRAPHITE P_1	260°C	V_1 = 39 V_2 = 32	$2,2.10^{-2}$ $1,7.10^{-2}$	0,8
		V_1 = 32 V_2 = 48	$1,7.10^{-2}$ $2,75.10^{-2}$	0,84
		V_1 = 48 V_2 = 39	$2,75.10^{-2}$ $1,7.10^{-2}$	0,86
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE S_5	20°C	V_1 = 1,42 V_2 = 1,32	$4,5.10^{-2}$ $3,3.10^{-2}$	0,18
	100°C	V_1 = 4,5 V_2 = 3,6	$4,3.10^{-2}$ $3,1.10^{-2}$	0,6
	220°C	V_1 = 80 V_2 = 55	$4,1.10^{-2}$ $2,9.10^{-2}$	1,04
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE S_4	20°C	V = 1,68 V = 1,9	$1,8.10^{-2}$ $4,7.10^{-2}$	0,14

II - C VITESSES SPECIFIQUES DE COMBUSTION

1. Evolution de la texture

On sait qu'au contact d'oxygène moléculaire, la corrosion qui a lieu sur toute la surface interne (mesurée par la méthode BET) des échantillons provoque un accroissement considérable de celle-ci. En effet, excepté aux températures élevées où la vitesse de réaction est grande, les molécules d'oxygène pénètrent profondément dans les pores.

Dans le cas de l'oxygène atomique, par contre, les atomes, d'une part réagissent très vivement avec le carbone et, d'autre part, se recombinent entre eux principalement au contact de parois ; on doit donc s'attendre à ce que la concentration des atomes dans les pores diminue très rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface externe jusqu'à devenir pratiquement nulle de telle sorte que la plus grande partie de la surface interne n'est pas corrodée. En fait, nous avons constaté que la surface totale (méthode BET) d'un échantillon n'est pratiquement pas modifiée à la suite des combustions au contact de l'oxygène atomique. Ainsi la surface de l'échantillon de graphite pour spectroscopie S_2 qui était initialement de 0,68 m^2, passe à 0,74 m^2 après consommation de 4,7 mg (soit 0,6% en valeur relative) par réaction avec l'oxygène atomique à la température ambiante (et aussi quelques désorptions sous vide à des températures inférieures à 760°C) ; de façon analogue, l'échantillon S_3 de ce graphite a sa surface qui n'augmente que de 0,62 à 0,66 m^2 après une usure de 0,45 % ~~5 %~~ dans les mêmes conditions. Cette invariance de la surface lors des combustions avec l'oxygène atomique est à opposer à l'évolution que subissent les échantillons lors de combustions avec l'oxygène moléculaire ; à titre d'exemple, l'échantillon S_7 de ce même graphite pour spectroscopie a une surface qui passe de 0,58 à 1,5 m^2 après usure de 0,6% par combustion à 600°C avec l'oxygène moléculaire (et aussi quelques désorptions à hautes températures).

Ces résultats montrent donc que l'attaque d'un échantillon de carbone par l'oxygène atomique est localisée au voisinage de la surface externe, ou autrement dit la réaction a lieu en régime de diffusion ([19]). La profondeur de la pénétration de l'oxygène atomique dans les pores sera discutée en détail plus loin, (chapitre relatif à l'interprétation des résultats). De toutes façons, nous avons eu une autre preuve expérimentale de la non participation de la surface interne à la réaction avec les atomes d'oxygène. L'échantillon S_3 a subi successivement des combustions avec l'oxygène atomique, puis l'oxygène moléculaire et de nouveau l'oxygène atomique ; sa vi-

tesse de combustion avec l'oxygène atomique à température ambiante a été retrouvée la même et égale à 1,3 μg C. min^{-1} alors que les combustions avec l'oxygène moléculaire ont fait passer la surface de 0,66 m^2 à 1,6 m^2.

En conclusion, il n'existe aucune relation entre la vitesse de combustion dans l'oxygène atomique et la surface BET de l'échantillon de carbone. Dans la mesure où l'on désire évaluer des vitesses spécifiques de combustion avec l'oxygène atomique, il est donc anormal de faire intervenir cette surface BET comme dans le cas de combustion avec l'oxygène moléculaire.

2. Vitesses spécifiques de Combustion -

Pour comparer entre elles les vitesses de réaction des différents carbones avec l'oxygène atomique, nous avons rapporté ces vitesses à la surface géométrique apparente des échantillons. En toute rigueur, il faudrait évaluer la profondeur de pénétration de l'oxygène atomique dans les pores et tenir compte de la rugosité de la surface externe ; le calcul détaillé sera fait ultérieurement (interprétation des résultats) et cette manière simple de procéder sera justifiée car la profondeur de pénétration est faible devant la dimension des échantillons.

Les vitesses spécifiques de combustion ainsi évaluées à la suite d'expériences réalisées à la température ambiante sont données dans le tableau ci-après :

TABLEAU 22

Echantillons	Surface géométrique externe cm^2	Vitesse stationnaire μg C. min^{-1} à temp. ambiante.	Pression d'atomes "mesurée" mm Hg	Vitesse μg C. cm^{-2} apparent . min^{-1}
Graphite pour Spectroscopie S_2	2,9	1,35	$3,6\ 10^{-2}$	0,46
Graphite pour Spectroscopie S_3	2,75	1,3	$3,6\ 10^{-2}$	0,47
Graphite pour Spectroscopie S_4	4,5	1,78	$3,6\ 10^{-2}$	0,40
Graphite pour Spectroscopie S_5	3,15	1,35	$3,6\ 10^{-2}$	0,43
Pyrographite P_1	8	0,8	$2,35.10^{-2}$	0,1
Pyrographite P_2	5	0,5	$2,3.\ 10^{-2}$	0,1
Carbone vitreux	20	2,6	$1,5.\ 10^{-2}$	0,13

Pour une meilleure comparaison, ces vitesses spécifiques peuvent être rapportées à la même pression d'oxygène atomique, (l'exposant de la pression d'oxygène atomique étant pris égal à 0,2) qui a été choisie égale à 3,6 10^{-2} mm Hg ; les valeurs sont alors les suivantes :

- Graphite pour spectroscopie 0,45 μg. cm^{-2} app. min^{-1}
- Graphite pyrolytique recuit à 3000°C 0,11 μg cm^{-2} app. min^{-1}
- Carbone vitreux 0,16 μg. cm^{-2} app. min^{-1}

L'examen de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

a) Pour un même carbone, les vitesses de combustion sont effectivement proportionnelles aux surfaces externes,

b) Pour les différents carbones, les vitesses spécifiques sont du même ordre de grandeur ; on peut considérer en effet que le facteur 4 entre les vitesses extrêmes est dû aux nettes différences de rugosité entre ces divers types de carbone ; le graphite pour spectroscopie qui a la surface la plus rugueuse a aussi la vitesse de combustion la plus grande.

Ainsi les vitesses de combustion avec l'oxygène atomique à température ambiante sont indépendantes de la structure, ainsi que de la texture des échantillons de carbone ; ces constatations sont en accord avec celles de MARSH et al. ([7]) qui ont trouvé sensiblement les mêmes vitesses globales de réaction pour un échantillon de graphite polycristallin (S_{BET} = 1 m^2. g^{-1}) et des cokes divers (S_{BET} = 1000 m^2 g^{-1}).

Pour les discussions ultérieures, nous considérerons que sur une surface peu rugueuse, la vitesse spécifique moyenne à température ambiante est de <u>0,1 μg C. cm^{-2} app. min^{-1}</u>, (pression partielle des atomes mesurée en l'absence de l'échantillon : 3,6 10^{-2} mm Hg.)

<u>Remarque</u> : Les résultats que nous venons de rapporter semblent corroborer l'hypothèse admise que la surface interne des échantillons n'a pas un rôle prépondérant dans la réaction.

3. <u>Rendement de Choc</u>

Pour mieux caractériser la réactivité des atomes d'oxygène, il est intéres-

sant d'évaluer le rendement de choc défini par le rapport du nombre de chocs ayant été suivis de réaction au nombre total de chocs subis par la surface de carbone au contact de l'oxygène atomique. La vitesse de combustion qui est mesurée permet de connaître le nombre de chocs qui ont été suivis de réaction.* Par ailleurs, le nombre total de chocs est connu d'après la pression partielle d'oxygène atomique ; en fait, cette pression partielle n'a été mesurée le plus souvent qu'en l'absence de l'échantillon de carbone ; nous montrerons plus loin que cette pression est du même ordre de grandeur lors des combustions à température ambiante.

La vitesse de combustion étant de 0,1 μg C. cm^{-2} app. min^{-1}, il en résulte que le nombre de chocs efficaces est de $1,4.10^{14}$ par seconde et par cm^2.

La théorie cinétique des gaz permet de calculer le nombre de chocs sous une pression de $3,6.10^{-2}$ mm Hg qui est de $1,8.\ 10^{19}$.

Le rendement de choc est alors trouvé voisin de 10^{-5}

Une valeur aussi faible du rendement de choc est, à priori, surprenante, compte tenu de la réactivité des atomes d'oxygène. Toutefois, il ne faut pas oublier qu'au contact de la surface, les atomes d'oxygène peuvent non seulement réagir avec le carbone, mais aussi se recombiner entre eux ; il n'est pas impossible que certains atomes déjà fixés sur la surface se recombinent avec des atomes incidents. La compétition entre la réaction de combustion du carbone et la réaction de recombinaison sera discutée dans le chapitre interprétation ; le rendement de choc sera également réévalué.

* Ce calcul, pour être rigoureux, exigerait la connaissance exacte des produits formés (CO ou CO_2) dans la réaction ; nous avons admis ici que lors de la combustion, le rapport CO/CO_2 est de 0,5, rapport trouvé lors des désorptions (paragraphe III, 3).

II D - EFFET DES COMBUSTIONS AVEC L'OXYGENE ATOMIQUE SUR LES COMBUSTIONS ULTERIEURES AVEC L'OXYGENE MOLECULAIRE

1. En l'absence de la vapeur de mercure

Quelques combustions ont été effectuées alternativement avec l'oxygène atomique à des températures voisines de l'ambiante et avec l'oxygène moléculaire à 580°C sur l'échantillon de graphite pour spectroscopie S_3.

Nous avons déjà constaté que les effets des combustions thermiques avec O_2 sur les combustions ultérieures avec les atomes d'oxygène étaient analogues à ceux d'une désorption sous vide (paragraphe II A, 2). Par contre, la corrosion préalable de S_3 par l'oxygène atomique n'a guère d'influence sur la réaction globale avec l'oxygène moléculaire ; en effet, on retrouve la même vitesse stationnaire (aux erreurs expérimentales près) ainsi que le même rapport CO/CO_2. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la corrosion par les atomes d'oxygène a lieu principalement sur la surface externe alors que la réaction avec l'oxygène moléculaire intéresse la surface BET qui est au moins cent fois plus étendue dans le cas du graphite polycristallin pour spectroscopie. Des expériences analogues ont alors été effectuées sur un échantillon de pyrographite, l'avantage de ce dernier étant que le rapport $\frac{\text{surface totale}}{\text{surface externe}}$ est beaucoup moins élevé (inférieur à 10). Comme le montrent les résultats consignés tableau 23, la corrosion préalable par les atomes d'oxygène exalte provisoirement la vitesse de combustion ultérieure du pyrographite avec l'oxygène moléculaire.

TABLEAU N° 23

VITESSE DE COMBUSTION DU PYROGRAPHITE P_2 , après corrosion à 212°C par l'Oxygène atomique - P_{O_2} = 0,11 mm Hg T = 685°C

Combustion N°	Durée en min.	Vitesse moyenne totale $\mu g\ C.\ min^{-1}$	Vitesse initiale / Vitesse stationnaire
1	2	2,2	$\frac{V_i}{V_{st}} = 2,2$
2	2	1,42	
3	2	1,21	
4	2	1,06	
5	12	1	

L'effet constaté est analogue à celui d'une désorption à 950°C (IIème Partie, paragraphe 2).

La corrosion préalable par l'oxygène atomique doit créer des points d'attaque présentant ensuite une réactivité notable vis-à-vis de l'oxygène moléculaire ; ceci corroborerait l'hypothèse suivant laquelle l'oxygène atomique serait capable de réagir avec les atomes des plans d'hexagone (38), (39)

2. En présence de la vapeur de mercure

La vapeur de mercure issue des vannes n'est pas condensée dans les pièges 4 et 5 (figure 1) et est présente dans la zone réactionnelle sous une pression partielle voisine de 10^{-3} mm Hg.

a) Essais de combustion avec l'oxygène atomique

Nous avons déjà signalé (par. I, 5) quelques inconvénients dûs à la présence de mercure dans la zone de la décharge :

- formation d'une couche d'oxydes de mercure qui se dépose sur les parois du four, le mercure ayant capté une grande partie des atomes d'oxygène.
- cette couche finit par faire écran entre la cavité résonnante et le courant gazeux et il devient ensuite impossible d'amorcer la décharge électrique ; la couche d'oxydes doit alors être déplacée grâce à la flamme du chalumeau.
- présence d'atomes de mercure excités.

Malgré tout, quelques essais de combustion à 508°C et 446°C ont pu être effectués ; les résultats d'une série d'expériences à 508°C sont rapportés dans le tableau 24.

TABLEAU N° 24

COMBUSTION DU GRAPHITE POLYCRISTALLIN POUR SPECTROSCOPIE S_8

- Poids de l'échantillon 0 g,8 - Surface externe 3 cm^2,2
  Distance échantillon-décharge 12 cm. Puissance au générateur 180 w, Résonateur A.
  P_{totale} = 1,4 10^{-1} mm Hg. T° = 508°C.

Expérience N°	Durée en minutes	CO recueilli µg C. min^{-1}	CO_2 recueilli µg C. min^{-1}	Vitesse moyenne totale µg C. min^{-1}
1	5	4,28	4	8,28
2	6	1,9	5,5	7,4
3	5	0,5	2,6	3,1
4	5	0,5	3,2	3,7
5	5	0,7	0,4	1,1
6	5	0,1	4,4	4,5
7	5	0,9	1,5	2,4
8	La décharge déjà instable disparaît après 3 min. 35 sec. de fonctionnement.			

De l'examen du tableau précédent, nous constatons :

- qu'il est impossible d'obtenir des résultats reproductibles,
- que les vitesses de combustion obtenues sont au moins quinze fois plus faibles (comparaison avec les résultats du paragraphe II C, 1) qu'en l'absence des vapeurs de mercure dans la zone réactionnelle. Cette diminution des vitesses s'explique car les atomes d'oxygène sont captés par le mercure avant d'atteindre l'échantillon.

En conclusion, pour toutes ces raisons, il est absolument nécessaire de piéger la vapeur de mercure ([36]), ([37]).

b) Effet sur les combustions immédiatement ultérieures avec O_2 moléculaire :

Immédiatement après corrosion par le courant d'oxygène soumis à la décharge électrique, l'échantillon de graphite pour spectroscopie S_8, dont une partie de la surface est recouverte d'oxydes de mercure jaune orange, est soumis à des combustions avec l'oxygène moléculaire.

Nous avons porté sur la figure 24 (V_{CO} en ordonnée et V_{CO_2} en abcisse) d'une part les points correspondants à ces combustions (courbe I) et d'autre part, la "droite normale de combustion" (II) obtenue lors de combustion à 580°C sous $P_{O_2} = 1,25.10^{-1}$ mm Hg avec un échantillon de graphite non pollué.

Les constatations suivantes peuvent être faites :

- les points de la courbe (I) sont tous au-dessus de la "droite normale de combustion" (II) ; les rapports CO/CO_2 recueillis sont donc anormalement élevés.
- les vitesses des premières combustions sont très élevées comparativement à la vitesse stationnaire qui est de 0,45 $\mu g.C.m^{-2}\ min^{-1}$.

Les vitesses diminuent avec l'avancement de la réaction et le point correspondant à la combustion n°11 est pratiquement revenu sur la "droite normale de combustion" (après consommation de 150 μg de carbone).

On retrouve un phénomène analogue après toute expérience préalable avec la décharge électrique à condition que la durée de celle-ci permette aux oxydes de mercure de venir se déposer en quantité suffisante sur la surface de l'échantillon pour que l'effet soit sensible.

Par contre, si avant combustion avec l'oxygène moléculaire, le graphite

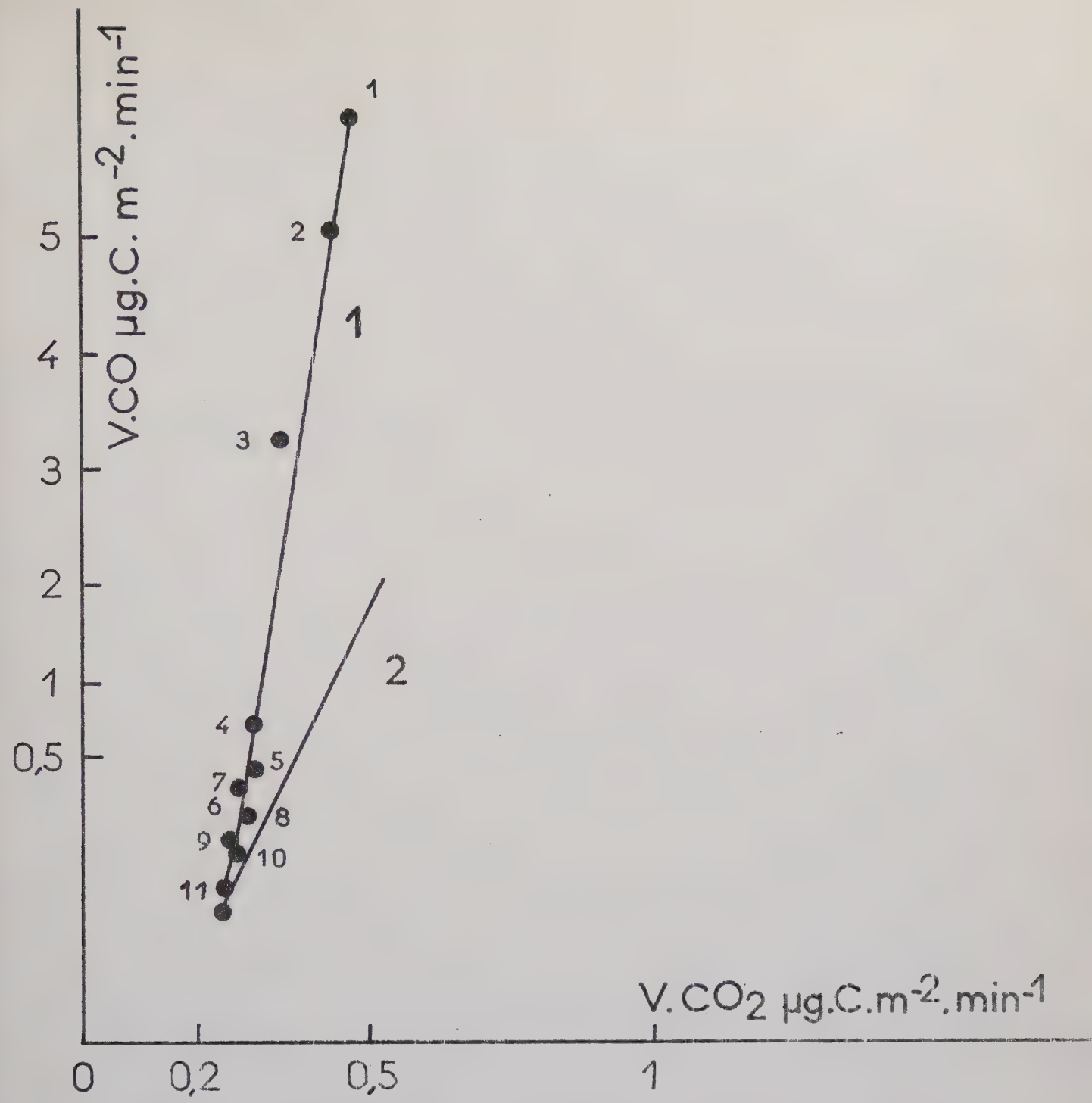


Fig. 24_Effet de la décharge électrique en présence de mercure sur les combustions ultérieures avec l'oxygène moléculaire

Graphite pour spectroscopie S_8 _ T=500°C., P. O_2=1,25.10^{-1} mm.Hg.

1_Combustions après la décharge électrique

2_"Droite de combustion"

est porté à des températures supérieures à 800°C ou reste une dizaine d'heures sous vide à 600°C, le phénomène décrit précédemment est inexistant.

Une explication simple des anomalies signalées plus haut est qu'au contact du carbone, les oxydes de mercure sont réduits progressivement à une température supérieure à 400°C avec production prédominante de CO en même temps qu'a lieu la combustion directe avec l'oxygène moléculaire.

Lorsque les oxydes de mercure sont totalement réduits, la combustion recouvre son cours normal.

III - EXPERIENCES DE DESORPTION

1) Généralités et mode opératoire :

La décomposition lente des oxydes de surface a été étudiée à diverses températures. Cette étude a été effectuée surtout avec le graphite pour spectroscopie. Au point de vue expérimental, ces désorptions ont lieu de façon statique: les gaz désorbés s'accumulent dans l'espace du tube laboratoire, donc au contact du graphite ; ils sont évacués et dosés de temps à autre. Nous avons mesuré séparément la quantité de CO_2 recueillie par condensation dans le piège P_6 à - 195°C et la quantité de CO aspirée par la pompe P_2 puis refoulée dans l'espace étalonné de la jauge de McLEOD. Il est à noter que si les proportions relatives de CO et de CO_2 n'ont pas grande signification dans les expériences de combustion, il n'en est pas de même ici car il n'y a plus ni décharge électrique ni oxygène en quantité notable dans l'espace du tube laboratoire ; après évacuation des gaz, il ne peut en effet rester que l'oxygène fixé par les parois du tube laboratoire en silice, ce qui correspond à des quantités d'oxygène très faibles qu'il est impossible de connaître. De toute façon, nous nous sommes assurés que les gaz recueillis dans ces expériences de désorption ne contenaient pas une teneur notable d'oxygène (oxydation de CO et piégeage).

La désorption des oxydes de surface à la température ambiante après des combustions à cette même température est décelable, mais les quantités recueillies sont si faibles (tableau 25) même au bout de plusieurs heures que les mesures sont entachées d'erreurs importantes. Nous avons bien entendu effectué des expériences annexes en l'absence d'échantillon de graphite pour vérifier que le seul dégazage des parois du tube laboratoire conduit à des quantités négligeables (remontée de pression de l'ordre de 5.10^{-4} mm Hg au bout de 14 heures). A titre indicatif, avec les différents échantillons de graphite pour spectroscopie après combustions à température ambiante, on a noté qu'au bout de 14 h, les quantités recueillies correspondent à environ 15% de celles recueillies lorsque la température est portée à 200°C ; au bout de 38 heures, on atteint 30 %.

Pour provoquer une désorption plus rapide des oxydes de surface, nous avons élevé progressivement la température de l'échantillon (en l'absence d'oxygène naturellement) et maintenu celle-ci constante pendant un intervalle de temps

TABLEAUX 25 a

DESORPTIONS ISOTHERMES APRES COMBUSTION A TEMPERATURE AMBIANTE

GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_2

Durée en heures.	CO recueilli µg C.	CO_2 recueilli µg C.	Quantités recueillies par désorption µg C.
38	0,4	0,9	1,3
2	0,1	0,25	0,35
14	0,15	0,35	0,5
8	0,15	0,30	0,45

- GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_3

14	0,2	0,38	0,58
14	0,2	0,45	0,65
2 *	0,1	0,25	
38	0,25	0,4	1

- GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE, ECHANTILLON S_4

2	0,2	0,44	0,64
14	0,3	0,6	0,9

* Cette désorption a été effectuée en deux temps ; les produits désorbés au bout de deux heures ont été dosés puis évacués et 38 heures après la même manipulation a été répétée.

limité au bout duquel les produits désorbés sont dosés. Ensuite, le tube laboratoire est de nouveau isolé et il est possible soit de continuer la désorption à la même température, soit d'élever celle-ci jusqu'à un nouveau palier.

Les quantités recueillies dans ces désorptions dépendent des traitements subis antérieurement par l'échantillon de carbone. Tout d'abord, nous avons noté la même évolution irréversible des échantillons que lors des combustions à température ambiante. Un échantillon récemment introduit (mais qui a déjà subi un dégazage pour détruire en grande partie l'oxygène chimisorbé pendant son stockage à l'air), laisse désorber des quantités de gaz relativement élevées (12 µg pour S_2 après désorption à 400°C) qui seront plus faibles ensuite, (4 à 5 µg jusqu'à 400°C) et sensiblement les mêmes après des contacts sensiblement identiques avec l'oxygène atomique (tableau 25 b).

Nous nous sommes particulièrement attachés à essayer de distinguer la décomposition des oxydes de surface formés par l'oxygène atomique et celle des oxydes formés par l'oxygène moléculaire.

2. Quantités de gaz recueillies

Les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 25a et 25b où les séries de combustion qui précèdent les désorptions ont toutes été effectuées à température ambiante, et dans le tableau 25c où les combustions ont été effectuées à des températures variables qui sont précisées.

L'étude de la désorption par paliers de température a conduit aux observations suivantes :

- les quantités désorbées au-dessous de 100°C sont relativement faibles et le phénomène assez lent,
- les quantités recueillies entre 100°C et 200°C représentent une fraction notables (de 30 à 40%) des quantités totales désorbées à 900°C.
- les quantités recueillies entre 200 et 400°C sont généralement plus petites que celles recueillies dans l'intervalle de température précédent.
- enfin, la désorption est progressive jusqu'à 900°C mais sensiblement plus rapide à partir de 600°C. Nous admettons qu'à 900°C pratiquement tous les oxydes de surface présents sur la surface accessible ([19]) sont détruits.

TABLEAU 25 b

DESORPTIONS APRES UNE SERIE DE COMBUSTION A TEMPERATURE AMBIANTE

ECHANTILLON	Désorption N°	Température désorption	Durée	CO recueilli µg C.	CO_2 recueilli µg C.	$CO+CO_2$ µg C.	Quantités recueillies par désorption µg C.
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE ECHANTILLON S_2	1	420°	30 min.	3,5	8	11,5	11,5
	3 a	400°	30 min.	3,8	7	10,8	
	b	400°	30 min.	0,15	0,25	0,4	
	c	400°	13 h.	0,25	0,4	0,65	11,85
	6 a	204°	1h,30	1,1	2,4	3,5	
	b	395°	45 min.	0,3	0,5	0,8	
	c	640°	1h.	1	1	2	
	c	740°	30 min.	1,5	1	2,5	8,8
	8 a	135°	30 min.	0,9	2	2,9	
	b	230°	50 min.	0,5	0,9	1,4	
	c	370°	30 min.	0,3	0,5	0,8	5,1
	11*a	110°	12 h.	0,5	1,1	1,6	
	b	260°	2 h.	0,6	1,1	1,7	
	c	760°	30 min.	1,9		1,9	5,2
	12	100°	14 h.	0,5	1,1	1,6	1,6
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE ECHANTILLON S_3	5 a	150°	20 min.	0,8	1,7	2,5	
	b	900°	2 h.	4,8		4,8	7,3
	6	150°	1 h.	1	1,8	2,8	2,8
	7	108°	13 h.	0,5	1,1	1,6	1,6
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE ECHANTILLON S_4	11 a *	92°	2 h.	0,5	0,9	1,4	
	b	150°	15 min.	0,6	1,3	1,9	
	c	192°	30 min.	0,15	0,30	0,45	
	d	192°	2 h.	0,1	0,15	0,25	
	e	192°	2 h,30	0,1	0,15	0,25	
	f	250°	1 h.	0,1	0,2	0,3	
	g	330°	30 min.	0,15	0,15	0,3	
	h	395°	1 h.	0,1	0,2	0,3	
	i	395°	30 min.	0,1	0,15	0,25	5,40
	12a	150°	10 min.	1,2	2,3	3,5	
	b	425°	30 min.	0,4	0,65	1,05	
	c	620°	30 min.	0,6	0,8	1,4	
	d	770°	3 h.	1,2	0,5	1,7	
	e	980°	30 min.	1,8	0,6	2,4	10,05
	13 a	200°	10 min.	1	1,9	2,9	
	b	310°	14 h.	0,5	0,85	1,35	
	c	440°	40 min.	0,3	0,4	0,7	
	d	620°	40 min.	0,8	0,5	1,3	
	e	940°	1 h.	1,5	0,4	1,9	8,15
CARBONE VITREUX		60°	1 h.	1,2	2,5	3,7	

* Voir bas de la page 78.

TABLEAU 25 c

DESORPTIONS APRES COMBUSTION A DIVERSES TEMPERATURES

ECHANTILLON	Température de la combustion avec l'oxygène atomique précédant la désorption.	Température de Désorption	Durée	CO recueilli µg C.	CO_2 recueilli µg C.	CO + CO_2 µg C.	
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE ECHANTILLON S_6	Désorption après combustion à 25°C a	105°	35 min.	0,3	0,65	0,95	
	b	185°	35 min.	0,7	1,3	2	
	c	300°	14 h.	0,4	0,65	1,05	4
	85°C	180°	1 h.	0,7	1,3	2	
	115°C	200°	1 h.	0,35	0,75	1,1	
	Désorption après combustion à 150°C a	200°	30 min.	0,2	0,35	0,55	
	b	400°	1 h.	0,45	0,68	1,13	
	c	600°	1 h.	1,8	1,25	3,05	4,73
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE ECHANTILLON S_5	100°C a	150°	20 min.	0,7	1,2	1,9	
	b	800°	2 h.	3,9	1,4	5,3	7,2
	150°C	205°	30 min.	0,2	0,35	0,55	
	205°C	285°	1 h.	0,3	0,45	0,75	
	285°C	400°	2 h.	0,4	0,65	1,05	
	400°C a	500°	1 h.	1,9	1,7	3,6	
	b	800°	2 h.	24,2	11,0	35,2	38,8
	500°C	550°	1 h.	1,25	0,85	2,1	
	550°C	600°	1 h.	1,5	0,95	2,45	
	20°C	82°	14 h.	0,7	1,3	2	
	110°C a	150°	15 min.	0,4	0,75	1,15	
	b	210°	14 h.	0,3	0,5	0,8	1,95

* : Le numéro de la désorption correspond avec celui de la série de combustion précédente ; ainsi, la désorption 11 a été effectuée immédiatement après la 11ème série de combustion à température ambiante (Tableau 25 b).

- 11a, 11b, 11c signifie qu'après la série de combustions 11, la température de l'échantillon s'élève progressivement puis est maintenue constante pendant un temps limité au bout duquel les produits désorbés sont dosés ; la désorption peut être alors poursuivie soit à la même température (11c, 11d, 11e) soit à température supérieure (11 f, 11g).

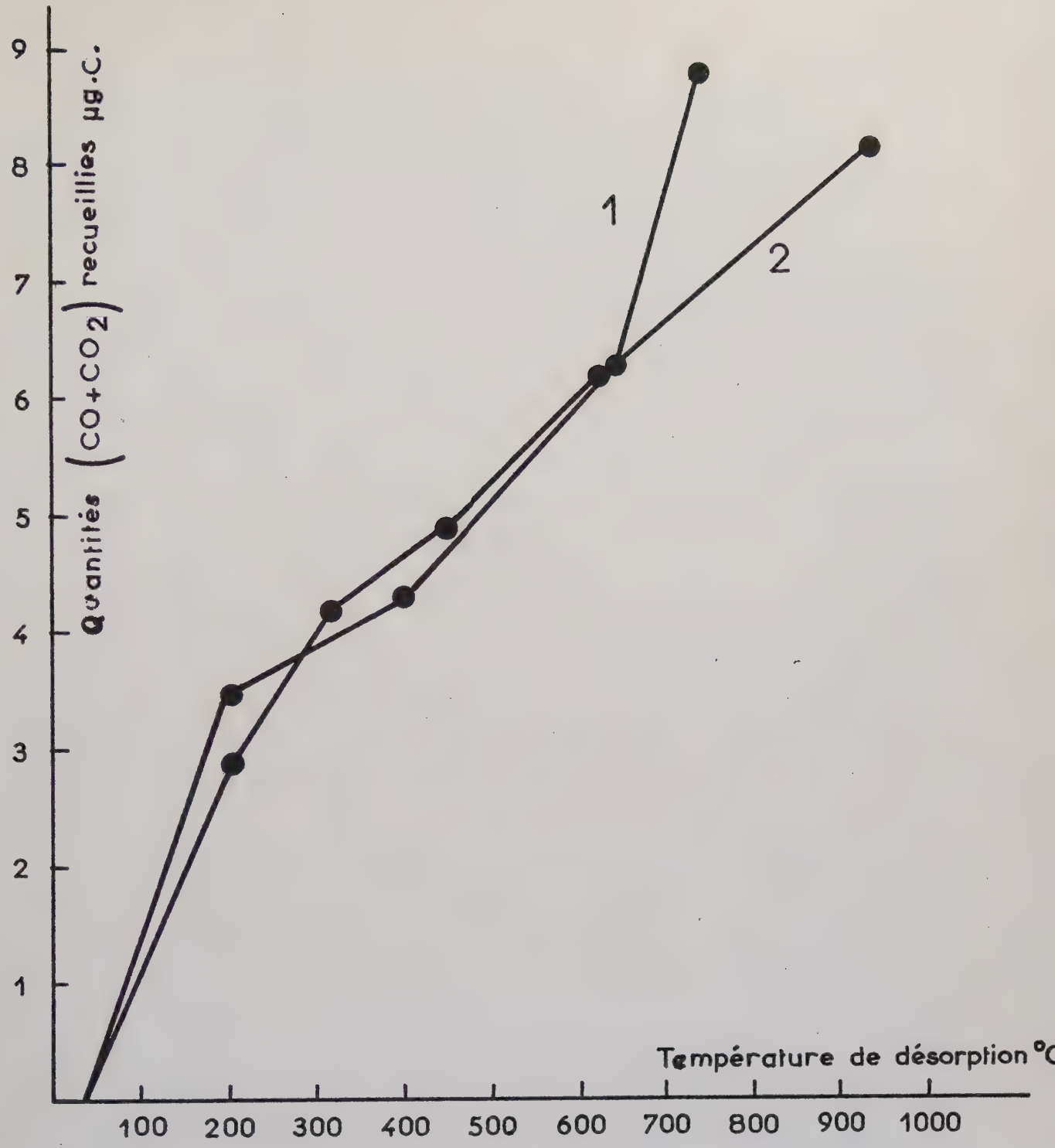


Fig.25 _ Quantités totales recueillies $(CO+CO_2)$ au cours de désorptions statiques

1_Graphite pour spectroscopie S_2 _ Désorption 6

2_Graphite pour spectroscopie S_4 _ Désorption 13

Ainsi, avec l'échantillon S_4, après la série de combustion 13 à température ambiante, une quantité équivalente à 2,9 µg de carbone s'est désorbée au bout de 20 minutes à 200°C tandis que l'on recueille seulement 1 µg,3 entre 200°C et 310°C après un séjour de 14 heures à 310°C ; la quantité totale recueillie entre 20°C et 900°C étant de 8 µg (Tableau 24 b et Figure 25).

Ces résultats montrent donc qu'en première approximation, deux sortes d'oxydes de surface sont présentes à la suite de combustion dans un courant d'oxygène partiellement dissocié :

- Les uns relativement peu stables décomposés au-dessous de 200°C,
- Les autres plus stables décomposés au-dessus de cette température.

Il est naturel de considérer que les oxydes peu stables se sont formés par fixation de l'oxygène atomique avec peut-être aussi fixation simultanée d'oxygène moléculaire ; la participation de l'oxygène atomique est nécessaire et déterminante, car on sait que l'oxygène moléculaire se fixe en très faibles quantités aux températures inférieures à 200°C pendant des durées comparables d'expériences. Les oxydes de surface qui se décomposent au-dessus de 200°C proviennent sans doute de façon prépondérante de la fixation d'oxygène moléculaire, l'oxygène atomique ou des molécules d'oxygène activées pouvant peut-être jouer un rôle d'initiation dans cette fixation.

Les résultats de deux désorptions subies par S_5 après combustion à 100°C puis à 400°C semblent confirmer, d'une part, la participation de plus en plus importante de l'oxygène moléculaire à la réaction, au fur et à mesure que la température s'élève et, d'autre part, qu'au -dessus de 200°C, les oxydes de surface recueillis proviennent en majeure partie de la fixation de l'oxygène moléculaire : ainsi, après combustion à 100°C où la participation de O_2 à la réaction est supposée peu importante, 1,9 µg de Carbone sont recueillis à 150°C, 1,5 µg entre 150°C et 400°C et 3,8 µg entre 400°C et 800°C ; après combustion à 400°C, on recueille 35,2 µg de Carbone entre 400°C et 800°C ; à 400°C, la participation de l'oxygène moléculaire à la combustion commence à être sensible même en l'absence d'oxygène atomique.

Il faut signaler qu'après des combustions effectuées autour de 150°C, les quantités totales recueillies à 400°C sont faibles (de 1 à 2 µg dont environ 0,5 µg à 200°C) et du même ordre de grandeur que celles recueillies dans l'intervalle

200°C - 400°C après combustion à température ambiante.

Ces considérations sont à rapprocher des observations faites à propos de l'influence de la température de désorption sur la vitesse ultérieure de combustion. Celle-ci atteint sa valeur maximale dans le cas de combustion avec l'oxygène atomique lorsque la température de désorption a été égale ou supérieure à 180°C (température voisine de 200°C). Donc dans la mesure où les oxydes de surface formés par l'oxygène atomique sont détruits, les désorptions provoquent une exaltation de la vitesse de combustion.

Remarque

Les quantités d'oxydes recueillies au-dessous de 200°C avec les différents échantillons de graphite pour spectroscopie sont du même ordre de grandeur ; environ l'équivalent de 3 μg de Carbone gazéifié est recueilli avec S_2, S_3 et S_5 et de 3,5 μg avec S_4.

3. Relation entre CO et CO_2

Nous avons remarqué que, dans toutes les expériences de désorption effectuées à des températures inférieures à 200°C (même après des combustions effectuées à des températures supérieures à 100°C) le rapport CO/CO_2 est toujours égal à 0,5 à quelques % près. Ce résultat est particulièrement net sur les résultats obtenus avec l'échantillon S_4 (désorption 11) pour lequel plusieurs paliers de température ont été réalisés entre 20°C et 200°C. Ainsi ce rapport CO/CO_2 égal à 0,5 paraît être une grandeur caractéristique de la décomposition des oxydes de surface formés avec l'oxygène atomique*. Si on se rappelle qu'après combustion avec l'oxygène moléculaire, le rapport CO/CO_2, lors de la désorption était souvent le même que pendant la combustion, on est tenté de conclure que le rapport CO/CO_2 des produits issus de la combustion avec l'oxygène atomique est aussi de 0,5 ; cette conclusion n'a pu être confirmée étant donné les réactions qui pouvaient avoir lieu dans la décharge électrique. A température ambiante, le rapport entre les quantités de CO et de CO_2 recueillies est de l'ordre de 0,3 à 0,4.

* (il est impossible de dire si la pression partielle d'oxygène atomique a une influence sur ce rapport ; en effet, elle a toujours été du même ordre de grandeur car elle n'a varié que de $1,5.10^{-2}$ à $4,7.10^{-2}$ mm Hg.

4. Aire recouverte par les oxydes de surface

Lorsque nous avons rapporté les résultats relatifs à la décomposition des oxydes de surface, nous avons signalé que les oxydes qui se décomposent au-dessous de 200°C devaient être considérés comme essentiellement formés par réaction de l'oxygène atomique. Il est intéressant d'évaluer la fraction de surface recouverte par ce type d'oxydes de surface présents à la suite de réaction à la température ambiante ; ces oxydes ne peuvent évidemment se former que sur la fraction de surface atteinte par l'oxygène atomique.

Avec le graphite pour spectroscopie, les quantités recueillies * par désorption jusqu'à 200°C sont d'environ 3 µg, ce qui correspond à une surface recouverte de 60 cm^2 (en admettant qu'un atome d'oxygène recouvre 3,7 $Å^2$, moyenne entre les surfaces laissées à chaque atome de carbone sur les plans de base et les surfaces prismatiques) ; comme la surface géométrique externe est de 3 cm^2 environ, il faut donc admettre que l'oxygène atomique pénètre légèrement dans les pores. Dans le cas pyrographite (échantillon P_2) la désorption jusqu'à 180°C permet de recueillir 0,45 µg de carbone qui correspondent à une surface de 9 cm^2 alors que la surface géométrique de l'échantillon est de 5 cm^2. Rappelons ici qu'à la suite d'expériences de combustion réalisées à des températures de plus en plus élevées jusqu'à 180°C, l'étendue d'une telle couche d'oxydes est de plus en plus réduite car les quantités recueillies à 200°C sont de plus en plus faibles ; ainsi après des combustions à 85°C, 115°C et 150°C, les quantités d'oxydes recueillies à 200°C représentant respectivement les deux tiers, le tiers et le sixième de celles recueillies après combustion à 20°C.

Il faut noter aussi que les quantités d'oxydes recueillies entre 200°C et 980°C (oxydes que nous avons attribués à cause de leur stabilité à la fixation de l'oxygène moléculaire) sont aussi sensiblement du même ordre pour tous les échantillons de graphite pour spectroscopie ; en moyenne, nous recueillons, entre 20°C et 980°C, l'équivalent de 10 µg de carbone gazéifié ce qui correspond au recouvrement de 200 cm^2. Il est peut être bon de rappeler ici que la vitesse de chimisorption de l'oxygène moléculaire seul sur les surfaces de carbone commence à être sensible à partir de 250-300°C (11) mais reste néanmoins très lente ; en effet, il serait intéressant de savoir quelle fraction de la surface atteinte par les atomes d'oxygène est recouverte d'oxydes. Ces résultats serviront néanmoins à préciser le mécanisme de réaction de l'oxygène atomique avec le carbone.

* Pendant les quelques minutes (environ 5) qui suivent l'arrêt de la combustion et sont nécessaires pour l'évacuation hors du four des produits de la réaction et de l'oxygène non consommé, les quantités désorbées ne peuvent être connues avec précision. Toutefois, le fait d'obtenir sensiblement la même vitesse stationnaire de combustion avec des expériences de durées très différentes indique que ces quantités sont faibles (certainement inférieures à 1 µg de carbone gazéifié).

IVème PARTIE

INTERPRETATION DES RESULTATS

PLAN

I - ATTEINTE DE LA SURFACE PAR LES REACTIFS

a) Diffusion jusqu'à l'échantillon

b) Diffusion dans les pores

c) Surface atteinte par les atomes

d) Pression d'oxygène atomique au voisinage de l'échantillon

e) Réévaluation du rendement de choc

II - LES OXYDES DE SURFACE

1) Conditions de formation

2) Etendue de la couche d'oxydes

3) Stabilité thermique

III - VITESSES DE COMBUSTION

a) Influence de la température

b) Influence des désorptions.

o o

o

INTERPRETATION DES RESULTATS

La vitesse globale d'une réaction hétérogène (vitesse mesurée expérimentalement) dépend des cinétiques :

a) des processus de transfert de matière des réactifs ou des produits jusqu'à ou depuis l'interface réactionnel.

b) des réactions chimiques qui ont lieu à l'interface.

Les résultats expérimentaux ne sont utilisables pour l'établissement du mécanisme chimique de la réaction que dans la mesure où les processus physiques de transfert de matière n'ont pas été prépondérants pour déterminer la cinétique globale.

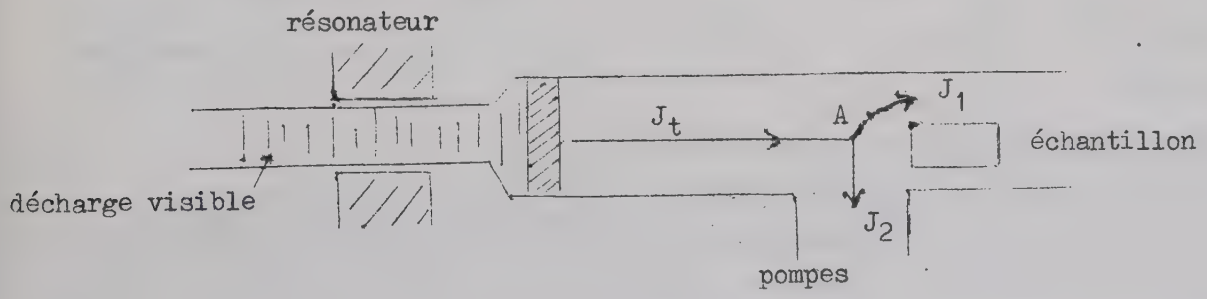
Toute étude expérimentale en cinétique hétérogène doit donc être suivie d'une discussion dans laquelle on précise bien la participation relative des différents processus physiques et chimiques.

C'est cette discussion que nous allons exposer, compte tenu de nos conditions expérimentales particulières.

I. ATTEINTE DE LA SURFACE PAR LES REACTIFS

L'oxygène atomique est obtenu par dissociation des molécules au niveau de la cavité résonnante. Avant de réagir à la surface du graphite, il doit d'abord atteindre la surface externe de l'échantillon, puis pénétrer plus ou moins profondément dans les pores.

a) Diffusion jusqu'à l'échantillon



Compte tenu du dispositif expérimental rappelé ici, le flux J_t parvenant jusqu'en A depuis le résonateur se divise en un flux J_1 d'atomes qui vont réagir ou

se recombiner au contact de l'échantillon et un flux J_2 dû à l'aspiration des pompes.

Le flux J_1 qui est dû uniquement à la diffusion par suite de la consommation des atomes à la surface de l'échantillon peut être explicité à l'aide de la première loi de Fick.

$$J_1 = D_o \cdot \frac{C_A - C_o}{x} \cdot Q = \frac{D_o}{RT} \cdot \frac{P_A - P_o}{x} \cdot Q$$

avec

D_o le coefficient de diffusion des atomes d'oxygène,

C_A la concentration et P_A la pression partielle des atomes en A

C_o la concentration et P_o la pression partielle des atomes au voisinage de l'échantillon

x la distance moyenne de l'échantillon jusqu'en A

Q aire de la section droite du Four

R la constante des gaz

T la température

Par ailleurs, J_2 est donné par l'expression :

$$J_2 = v_m \cdot C_A \cdot Q = v_m \frac{P_A}{RT} \cdot Q$$

où v_m est la vitesse de courant qui résulte de l'aspiration des pompes.

La distance moyenne x entre la région A et l'échantillon de carbone a été de 3 cm environ dans la plupart de nos expériences et de 5 cm dans les expériences avec le pyrographite.

Il est facile d'établir les relations suivantes :

$$J_t = J_1 + J_2 \quad (1) \text{ (conservation des flux d'atomes)}$$

et

$$J_1 = \frac{\frac{D_o}{x} (C_A - C_o)}{\frac{D_o}{x} (C_A - C_o) + v_m C_A} J_t \quad (2)$$

Si l'on admet que le nombre d'atomes qui se recombinent sur les parois de silice entre la région A et celle de l'échantillon est négligeable par rapport au nombre d'atomes qui se recombinent ou réagissent avec le carbone, la formule (2) permet de calculer suivant les conditions expérimentales, diverses grandeurs intéressantes pour préciser la cinétique de réaction.

Tout d'abord, la vitesse maximale de combustion sera au plus égale au flux maximal J_1 ; ce flux maximal est atteint lorsque la concentration C_o en atomes d'oxygène au voisinage de l'échantillon de carbone est nulle, d'où :

$$(J_1)_{max.} = \frac{\frac{D_o}{x}}{\frac{D_o}{x} + v_m} \cdot J_t \qquad (3)$$

J_t; flux total des atomes en A, peut être connu, par la mesure de C_A en l'absence de l'échantillon, en mettant à la place de ce dernier la sonde de la jauge de WREDE et HARTECK. Par ailleurs v_m a été mesuré suivant la méthode classique (mesure du débit des pompes et de la pression en A) ; nous avons trouvé v_m égal à 50 cm. s^{-1}.

Le coefficient de diffusion D_o de l'oxygène atomique dans l'oxygène moléculaire peut être évalué en utilisant la formule :

$$D_o = \frac{1}{3} \cdot \lambda \sqrt{\frac{2,5\ RT}{M}}$$

où λ est le libre parcours moyen sous la pression totale P (35) et M la masse atomique de l'oxygène ; sous une pression totale de 1,5. 10^{-1} mm Hg à la température ambiante, on trouve par exemple :

$$D_o = 630\ cm^2 s^{-1}$$

Compte tenu de nos conditions expérimentales, à 200°C, sous une pression totale de 1,5. 10^{-1} mm Hg, le flux J_1 maximal est égal à $\frac{5}{6}\ J_t$.

($J_t = v_m \frac{P_{oA}}{RT} \cdot Q$, P_{oA} étant la pression d'atomes mesurée en A en l'absence de l'échantillon).

TABLEAU 25

ECHANTILLON	P_{OA} Pression d'atomes "mesurée" à t° C.	Vitesse maxima calculée µg C. min^{-1}	Vitesse expérimentale µg C. min^{-1}	t°C de Combustion.
GRAPHITE pour SPECTROSCOPIE ECHANTILLON S_5	4.10^{-2} mm Hg à 220°C	I40	65 82 105	150°C 205°C 280°C
	$2,4\ 10^{-2}$ mm Hg à 200°C	50 (x= 3)	24 21 (x = 15)	150°C 260°C
CARBONE VITREUX	$1,5.10^{-2}$ mm Hg à 200°C	52	46,5 51	138°C 220°C
PYROGRAPHITE P_1	$2,2\ 10^{-2}$ mm Hg à 260°C	60	40 47	260°C 400°C

Dans ce tableau, on a comparé les vitesses maximales ainsi calculées* et les vitesses mesurées au-dessus de 140°C - 180°C lorsque celles-ci deviennent pratiquement indépendantes de la température.

Les vitesses maximales calculées sont supérieures aux vitesses de combustion mesurées ; seulement d'une part, en raison de l'imprécision sur les grandeurs intervenant dans le calcul (en particulier sur x) et d'autre part, en raison des recombinaisons des atomes entre eux, nous pouvons considérer qu'à partir de 140° - 180°C pratiquement tous les atomes d'oxygène susceptibles d'atteindre la surface de l'échantillon sont consommés par réaction avec le carbone.

En conclusion, dans le domaine de température 180°C - 300°C (domaine dans lequel la réaction propre de l'oxygène moléculaire est négligeable), la vitesse globale de réaction est limitée par la vitesse de diffusion des atomes d'oxygène jusqu'à l'échantillon de graphite.

La très faible énergie d'activation trouvée ne peut pas être imputée aux actes chimiques mais seulement due aux variations du coefficient de diffusion D_o.

b) Diffusion dans les pores

Les atomes qui parviennent au voisinage de l'échantillon ont la possibilité de réagir ou de se recombiner, soit sur la surface externe de celui-ci, soit sur la

* Pour ce calcul, on a admis que le rapport CO/CO_2 est voisin de 1, valeur trouvée dans les expériences à ces températures ; il faut donc 3 atomes d'oxygène pour arracher 2 atomes de carbone.

surface interne qui, dans le cas de corps poreux, est nettement plus développée que la surface externe. Nous avons déjà signalé en nous basant sur des critères expérimentaux que la surface interne ne participait que très partiellement à la réaction, car au cours de leur pénétration dans les pores les atomes d'oxygène réagissent ou se recombinent très rapidement par suite des chocs nombreux sur les parois des pores.

L'objet de ce paragraphe est de préciser numériquement cette profondeur de pénétration. A cet effet, nous utiliserons la théorie de THIELE [40] et de WHEELER[41] appliquée au cas d'un pore unique de rayon r et de longueur 2 L ouvert aux deux extrémités.

Le développement de cette théorie montre que le critère pour connaître le régime de réaction (régime chimique ou régime de diffusion) est le paramètre sans dimension $h = \frac{L}{2r}\sqrt{3\beta}$, β étant le rendement de choc. La pression partielle du réactif est donnée en fonction de la profondeur x depuis la surface externe par

$$\frac{P\ x}{P_o\ \text{externe}} = \frac{\cos h\left[h\left(1 - \frac{x}{L}\right)\right]}{\cos h\left[h\right]}$$

(cos h étant la fonction cosinus hyperbolique). Si h est élevé (régime de diffusion) cette expression se simplifie et devient :

$$\frac{P\ x}{P_o\ \text{externe}} = \exp.\left(-\frac{x}{2r}\sqrt{3\beta}\right).$$

THIELE et WHEELER ont montré alors que la vitesse de réaction sera la même que celle observée si toute la surface jusqu'à une profondeur égale à $\frac{L}{h}$ est au contact de la pression constante de réactif existant en phase gazeuse au-dessus de la surface externe.

La vitesse de consommation des atomes d'oxygène est égale à la somme des vitesses de réaction avec le carbone, soit $\beta_1 \nu$ et de recombinaison à la surface du carbone, soit $\beta_2 \nu$ (dans ces expressions, ν est le nombre de chocs par unité de temps et de surface et β_1 et β_2 sont les rendements de choc), donc :

$$v = \beta_1 \nu + \beta_2 \nu = (\beta_1 + \beta_2)\nu$$

Posons $\beta = \beta_1 + \beta_2$

Cette expression de la vitesse totale de consommation des atomes d'oxygène suppose, dans les deux cas, que la vitesse est proportionnelle au nombre de chocs, hypothèse simple et logique, mais qui n'est pas établie expérimentalement.

La valeur numérique de β_1 est connue d'après les vitesses spécifiques de réaction (IIIème partie, IIc, 2) au moins approximativement (à un facteur de 10 près) car on ne sait pas exactement quelle est l'étendue de la surface participant à la réaction ; rappelons qu'à la température ambiante β_1 a été trouvé égal à 10^{-5} (IIIème partie, IIc, 3).

c) Surface atteinte par les atomes

Dans un premier calcul, nous n'envisageons que la réaction de l'oxygène atomique avec les atomes de carbone et ne tenons pas compte de la recombinaison.

Le rendement global de choc β est alors égal à β_1, c'est-à-dire à 10^{-5}.

Dans le cas du graphite pour spectroscopie (bâtonnets cylindriques de 5 mm de diamètre) les données numériques moyennes sont :

- masse m = 0,8 g
- surface externe s = 3 cm^2
- surface BET S = 2.10^4 $cm^2 . g^{-1}$
- volume total des pores = 0,15 $cm^3.g^{-1}$
- 2 L = 5.10^{-1} cm
- 2 r = 3.10^{-5} cm (calculé d'après la relation

$$r = \frac{2\,V}{S} \qquad (11)$$

Nous calculons le paramètre h égal à $\frac{2,5.10^{-1}}{3.10^{-5}} \sqrt{3.10^{-5}} = 45,8$

Une telle valeur de h indique que la réaction a lieu nettement en régime de diffusion, c'est-à-dire que la pression d'oxygène atomique n'est pas constante sur toute la surface atteinte mais décroît très vite quand on s'enfonce dans le pore. A partir de la profondeur de pénétration $\frac{L}{h} = 5,4.10^{-3}$, il est possible de déduire la valeur de l'aire atteinte par les atomes. L'aire active d'un demi-pore est de $2\,\pi . r . \frac{L}{h}$. ~~2r~~ et l'aire totale interne qui participe à la réaction de $2\,\pi . r \frac{L}{h} . 2\,n$, si n est le nombre de pores de l'échantillon ; n est égal au rapport entre le volume total des pores et le volume d'un pore :

$$n = \frac{0,8 \; \frac{rS}{2}}{2\pi L \, r^2}$$

L'aire totale atteinte serait donc :

$$4\pi \frac{r\,L}{h} \cdot \frac{0{,}8\ r\ S}{4\pi\ L\ r^2} + 3 = \frac{0{,}8\ S}{h} + 3 = 352\ cm^2$$

Cette valeur conduirait à un rendement de choc de 10^{-7} à température ambiante. Or, nous savons, d'après les résultats obtenus avec le pyrographite que le rendement de choc est au moins égal à 10^{-6} (valeur minimale de rendement de choc car la surface active est prise égale à la surface totale BET). L'aire active calculée ainsi est donc trop importante et nous allons reprendre le calcul en tenant compte cette fois de la recombinaison des atomes d'oxygène sur la surface de l'échantillon.

La valeur numérique de β_2 n'est pas connue et il serait très difficile de mesurer le rendement de choc de recombinaison des atomes alors que ceux-ci réagissent également ; néanmoins, de nombreuses valeurs de ce rendement de choc sur diverses surfaces solides ont été publiées ([37]), ([27]) ; si on considère que la surface du graphite recouverte d'oxygène chimisorbé a des propriétés analogues à une surface de silice qui est comparativement aux métaux et aux oxydes un mauvais catalyseur de recombinaison, nous sommes amenés à admettre une valeur de β_2 égal à 2.10^{-4} (à température ambiante).

La comparaison de ces deux valeurs de rendements de choc pour la réaction et pour la recombinaison (β_2 étant vingt fois plus grand que β_1) conduit immédiatement à la conclusion que la décroissance de la concentration en oxygène atomique dans les pores est essentiellement due à la recombinaison. Un calcul analogue au précédent conduit à :

$$h = 206 \text{ (régime de diffusion) et } \frac{L}{h} = 12.10^{-4}\ cm.$$

A cette profondeur, la pression partielle d'oxygène atomique n'est que le dixième de celle régnant à l'extérieur.

Dans le cas du carbone vitreux, le diamètre des pores étant inférieur à 50 Å ([19]), l'oxygène atomique pénètre encore beaucoup moins profondément ; en effet, comme on a alors $2\ L = 0{,}25$ cm et $2\ r = 50.10^{-3}$ cm, la profondeur $\frac{L}{h}$ est égale à $0{,}2.10^{-4}$ cm ; la pression partielle d'oxygène atomique est divisée par 10 à une profondeur de $0{,}46.10^{-4}$ cm.

Il est possible, à partir de ces dernières valeurs de profondeurs de pénétra-

tion, d'évaluer la surface de carbone qui, sous la pression d'oxygène atomique constante à l'extérieur des pores, aurait la même vitesse de combustion que celle observée expérimentalement. L'aire totale active est la somme de l'aire géométrique externe et de la fraction d'aire interne atteinte par les atomes d'oxygène. Cette dernière est donnée par l'expression $\frac{m\,S}{h}$ où m est la masse de l'échantillon.

Si les atomes d'oxygène sont supposés pénétrer jusqu'à une profondeur de $1{,}2.10^{-4}$ cm, l'aire active dans le cas du graphite pour spectroscopie est de $\frac{0{,}8.2.10^{-4}}{206} + 3 = 82\ cm^2$.

Dans le cas du carbone vitreux où les données numériques sont les suivantes :

- masse m = 2,76 g
- S BET = 0,5 $m^2 g^{-1}$
- surface géométrique s = 20,8 cm^2
- 2 r = 50 Å
- 2 L = 0,25 cm
- h = 6 250

La surface active est de 20,8 + 2,2 = 23 cm^2.

Il est intéressant de souligner ici que les aires actives pour la combustion, <u>ainsi calculées</u> d'après les lois de diffusion sont bien du <u>même ordre de grandeur que les aires recouvertes par les oxydes de surface formés à partir de l'oxygène atomique</u> (IIIème partie, III, 4).

Les vitesses spécifiques de combustion à température ambiante calculées en utilisant l'aire de la surface géométrique de l'échantillon sont trop grandes ; elles doivent être divisées par un facteur de 20 dans le cas du graphite pour spectroscopie et par un facteur de 1,5 pour le carbone vitreux ; les vitesses spécifiques seraient donc respectivement de 0,025 $\mu g\ C.cm^2.min^{-1}$ et de 0,1 $\mu g\ C.\ cm^2.min^{-1}$ pour ces deux types de carbone.

d) <u>Pression d'oxygène atomique au voisinage de l'échantillon.</u>

Si l'on ne tient pas compte du nombre d'atomes qui se recombinent, d'une part, sur les parois de silice entre la région A et celle de l'échantillon, et,

d'autre part, sur la surface de celui-ci à température ambiante, nous pouvons conclure que la pression P_o d'oxygène atomique au-dessus du carbone est alors sensiblement égale à celle P_{oA} mesurée en A, en l'absence de l'échantillon ; en se servant des relations (1) et (2) (paragraphe I a), le calcul montre en effet que P_o est égal à $\frac{99}{100} P_{oA}$.

Cependant comme les vitesses de recombinaison de l'oxygène atomique sur la surface de l'échantillon et les parois du four ne sont pas négligeables et de plus risquent de croître notablement lorsque la température s'élève, il faut examiner ce problème de plus près.

Nous pouvons écrire que le flux d'atomes d'oxygène J_1 déjà explicité à l'aide de la loi de Fick (paragraphe I a) est égal à la somme des quantités d'oxygène atomique explicitées à partir des rendements de choc β, consommées sur la surface active du carbone et celle du four en silice.

Les atomes sont consommés sur le carbone à la fois par les réactions de combustion et de recombinaison et sur la silice, seulement à cause de la recombinaison.

Nous avons donc :

$$J_1 = Q. \frac{D_o}{RT} . \frac{P_A - P_o}{x} \quad \text{(paragraphe I a)}$$

$$J_1 = \frac{S. P_o \beta_1}{(2\pi M R T)^{1/2}} + \frac{S.P_o \beta_2}{(2\pi M R T)^{1/2}} + \frac{S' P_o \beta_3}{(2\pi M R T)^{1/2}}$$

avec P_A Pression partielle des atomes d'oxygène en A

P_o Pression partielle moyenne des atomes d'oxygène au-dessus de l'échantillon

S Surface active du carbone.

S' Surface active de silice (entre A et l'échantillon)

β_1 Rendement de choc de combustion

β_2 Rendement de choc de recombinaison sur le carbone

β_3 Rendement de choc de recombinaison sur la silice.

En égalant les deux expressions de J_1, on obtient :

$$P_A = P_o \left[1 + \frac{x RT}{Q D_o} \left(\frac{S (\beta_1 + \beta_2) + S'\beta_3}{(2\pi M R T)^{1/2}} \right) \right]$$

L'expression de P_A est alors reportée dans la relation (I)

$$J_t = J_1 + J_2 \quad \text{(I)} \quad \text{(paragraphe I a)}$$

où - $J_t = \dfrac{v_m \; P_{oA} \; Q}{RT}$

- P_{oA} <u>est la pression partielle des atomes d'oxygène mesurée en A en l'absence de l'échantillon.</u>

- $J_2 = \dfrac{v_m \; P_A \; Q}{RT}$ (paragraphe I a)

ce qui conduit à :

$$P_o \left[\left(\frac{S\,(\beta_1 + \beta_2) + S'\beta_3}{(2\pi \; M\,R\,T)^{1/2}} \right) + \frac{v_m \; Q}{RT} \left(1 + x \frac{RT}{Q\,D_o} \cdot \frac{S(\beta_1 + \beta_2) + S'\beta_3}{(2\pi \; M\,R\,T)^{1/2}} \right) \right] = P_{oA} \frac{v_m \; Q}{RT}$$

Tous calculs faits, les données numériques étant les suivantes :

- $T = 27°C$
- $S = 80 \text{ cm}^2$ (paragraphe I, c)
- $S' = 20 \text{ cm}^2 = \pi d\, x$ avec d diamètre du four
- $\beta_1 = 10^{-5}$ (IIIème partie, IIc, 3)
- $\beta_2 = 2.10^{-4}$ (paragraphe I. b)
- $\beta_3 = 2.10^{-4}$ (37)
- $v_m = 50 \text{ cm s}^{-1}$ (paragraphe I, a)
- $x = 3$ cm (paragraphe I, a)
- $Q = 3 \text{ cm}^2$

nous trouvons que P_o est égal à 0,52 P_{oA}.

Le calcul précédent montre qu'il est très difficile de connaître avec suffisamment de précision, la pression au-dessus de n'importe quel point de la surface externe de l'échantillon, à cause de la recombinaison des atomes entre eux et de la position particulière de l'échantillon (erreur sur x) ; il ne fait aucun doute que la pression partielle des atomes d'oxygène varie tout au long de l'échantillon.

Cependant, à température ambiante, nous pouvons dire que la pression constante en oxygène atomique au-dessus du carbone est du même ordre de grandeur que la pression mesurée en l'absence de l'échantillon (à un facteur de 2 au maximum). Cette conclusion n'est évidemment plus valable quand la vitesse de combustion devient très élevée. En conservant les mêmes valeurs du rendement de choc de recombinaison sur le carbone et la silice qu'à température ambiante, les autres données numériques étant :

- $T = 205+C$ (Graphite pour spectroscopie S_5 (IIIème partie p.63)
- $P_{oA} = 4.10^{-2}$ mm Hg
- Vitesse de combustion 205°C = $0,17\ 10^{-6}$ mole oxygène atomique s^{-1}
- $J_t = 3,5\ 10^{-7}$ mole oxygène atomique s^{-1},

nous trouvons que $P_o = 0,066.\ P_{oA}$ c'est-à-dire $P_o = 26\ 10^{-4}$ mm Hg.

Quand la vitesse de combustion est élevée, il apparaît que la pression d'oxygène atomique au-dessus de l'échantillon est très inférieure à la pression mesurée.

La pression d'oxygène atomique étant trop faible, n'a pu d'ailleurs être mesurée expérimentalement en introduisant la sonde de la jauge de WREDE et HARTECK au niveau de l'échantillon de carbone vitreux maintenu à 200°C.

e) Réévaluation du rendement de choc

Le rendement de choc a été évalué précédemment (IIIème partie, IIc, 3) avec les simplifications suivantes :

a) les atomes réagissent sur une aire égale à la surface géométrique,

b) à température ambiante, la pression partielle de l'oxygène atomique au voisinage de l'échantillon est égale à celle qui est mesurée en l'absence de celui-ci.

Nous venons de discuter (paragraphes précédents) quelles sont approximativement l'aire active pour la combustion et la pression au-dessus de l'échantillon. Au cours de cette discussion, nous avons été amenés à préciser quelles sont les conséquences de l'intervention à la fois de la réaction de combustion et aussi de la réaction de recombinaison. A la température ambiante, le rendement de choc de réac-

tion serait de 5.10^{-6}, au lieu de 10^{-5} (IIIème partie, IIc)

A 200°C, la pression d'oxygène atomique étant très faible, il est impossible de mesurer celle-ci. En admettant, dans un premier calcul, que l'aire active est la même qu'à température ambiante et en prenant comme valeur de la pression P_o celle calculée au paragraphe précédent, le rendement de choc β' est de 10^{-2} (les calculs sont effectués avec les données expérimentales de l'échantillon de graphite pour spectroscopie S_5). Ce rendement β' permet de réévaluer l'aire active (paragraphe I,c) qui passerait ainsi de 80 cm^2 à température ambiante à 15 cm^2 à 200°C. Le rendement de choc β à cette température serait de 5.10^{-2}.

La différence entre les valeurs du rendement de choc à 20°C et à 200°C s'explique en invoquant le comportement des oxydes de surface. A température ambiante, la réaction de combustion entre les atomes d'oxygène et de carbone est limitée par suite du recouvrement de presque toute la surface active par les oxydes qui sont alors relativement stables. En conséquence, la réaction de recombinaison est importante par rapport à la combustion. Par contre, dès 150°C, à cause de l'instabilité des oxydes formés, le degré de recouvrement de la surface active est relativement faible, la vitesse de combustion égale à la vitesse de décomposition des oxydes considérés comme des produits intermédiaires de la réaction, est très élevée ; presque tous les atomes d'oxygène qui atteignent l'échantillon sont consommés par la réaction avec les atomes de carbone superficiels, la recombinaison des oxygène atomiques entre eux devenant ainsi secondaire, ce qui explique la valeur élevée du rendement de choc de réaction calculé : 5.10^{-2}.

II - LES OXYDES DE SURFACE

Nous nous intéressons spécialement ici aux oxydes de surface qui se forment lors de la réaction de l'oxygène atomique avec le carbone.

En effet, ces oxydes de surface qui résultent de la chimisorption de l'oxygène, constituent une étape intermédiaire dans la réaction de combustion

$$(x + y)\,C + (x + 2y)\,O \longrightarrow \boxed{\text{Oxydes de surface}} \longrightarrow x\,CO + y\,CO_2.$$

Ce point de vue est nettement opposé à celui qui est de considérer les oxydes de surface comme des inhibiteurs de la réaction. Bien entendu, à une température donnée, tous les oxydes présents sur la surface ne participent pas avec la même cinétique à la vitesse de combustion ; il faut envisager des oxydes de surface de stabilités thermiques différentes qui se désorbent sous vide à des températures différentes comme nous l'avons observé nous-mêmes (IIIème partie, IIIb) en accord avec d'autres auteurs. En première approximation, on peut considérer qu'à une température donnée, il existe seulement deux sortes d'oxydes de surface :

- les uns labiles (c'est-à-dire se décomposant avec une vitesse notable),
- les autres stables qui paraissent à première vue empêcher les atomes de carbone sous-jacents d'être atteints par l'oxygène.

C'est la présence de ces derniers qui a pu faire considérer les oxydes de surface comme des inhibiteurs. Toutefois, il suffit que la température de combustion soit un peu plus élevée pour que des oxydes stables deviennent labiles. Dans le cas de la réaction avec l'oxygène moléculaire, au-dessus de 900°C, tous les oxydes de surface sont labiles. On voit donc que considérer les oxydes de surface comme inhibiteurs à une certaine température est un concept incohérent.

La discussion qui suit, nous amènera à comparer fréquemment les oxydes de surface formés par l'oxygène atomique et ceux formés par l'oxygène moléculaire.

1°) Conditions de formation

Les oxydes de surface se forment au contact de l'oxygène atomique à la température ambiante et sans doute aussi à des températures inférieures puisque nous avons pu mesurer la vitesse de réaction à - 75°C.

Leur vitesse de formation n'a pu être suivie expérimentalement ; nous avons seulement remarqué qu'après 1 minute de contact avec l'oxygène atomique, la quantité

d'oxydes désorbée est la même qu'après des contacts beaucoup plus longs. En fait, si un atome d'oxygène frappant un atome de carbone se fixait au premier choc, il faudrait seulement 10^{-2} seconde sous une pression d'oxygène de 10^{-2} mm Hg pour que le recouvrement de la surface active (paragraphe Ic) soit complet ; avec un rendement de choc de 5.10^{-2} (paragraphe I e) un cinquième de seconde suffirait. Ce rendement de choc pour la fixation des atomes d'oxygène à température ambiante n'est pas connu, mais il est probablement d'au moins 10^{-2} (rendement de choc trouvé expérimentalement pour la combustion à température élevée) de telle sorte que la surface de carbone dans nos expériences a été recouverte en moins d'une seconde.

Aux températures inférieures à 100°C, la vitesse de chimisorption de l'oxygène moléculaire n'est pratiquement pas décelable au bout de plusieurs heures ([44]). Elle ne devient mesurable qu'à des températures de 250-300°C ([42]), ([45]), ([46]), ([43]). Cette lenteur provient vraisemblablement de la forte énergie d'activation de la dissociation de l'oxygène moléculaire (qui peut être adsorbé préalablement à la chimisorption).

En conclusion, la chimisorption des atomes d'oxygène sur le carbone a lieu à des vitesses notablement plus grandes que la chimisorption de l'oxygène moléculaire.

2°) <u>Etendue de la couche d'oxydes.</u>

Nous avons précédemment souligné (paragraphe I c) que la surface atteinte par diffusion des atomes d'oxygène dans les pores à température ambiante est du même ordre de grandeur que la surface recouverte calculée à partir des quantités de gaz désorbées jusqu'à 200°C. En première approximation, on est donc amené à conclure que toute la surface de carbone atteinte par l'oxygène atomique est recouverte d'une couche continue d'oxydes de surface. Il convient cependant de remarquer que, pour la plupart des carbones utilisés, les surfaces ainsi comparées, ont toutes deux été évaluées à la suite de calculs qui reposent sur diverses hypothèses ou approximations sauf dans le cas du pyrographite où la surface évaluée à partir des désorptions à 200°C est du même ordre de grandeur que la surface mesurée par la méthode BET.

Ces derniers résultats nous permettent d'estimer que le degré de recouvrement de la surface au contact de l'oxygène atomique est au moins de 50 % en envisageant le plus défavorablement toutes les erreurs possibles. Une valeur aussi élevée implique donc en particulier dans le cas du pyrographite que l'oxygène atomique se fixe aussi bien sur les surfaces de base formées d'atomes de carbone avec l'arrangement hexagonal que sur les surfaces dites prismatiques formées par les sections des plans graphitiques.

Rappelons que, dans les combustions avec l'oxygène moléculaire, le degré de recouvrement qui est au maximum de 10% peut être interprété en envisageant la formation des oxydes de surface uniquement sur les surfaces prismatiques des cristallites.

En conclusion, l'oxygène atomique est capable de se fixer aussi bien sur les atomes de carbone des surfaces de base que sur ceux des surfaces prismatiques. On conçoit d'ailleurs que dès qu'un atome d'oxygène se chimisorbe sur un atome de carbone inséré dans une phase graphitique, la distribution des électrons est profondément perturbée de telle sorte que les atomes de carbone voisins deviennent aptes à fixer l'oxygène.

Des résultats récents de MARSH et al. [38] complétant ceux de J.M. THOMAS [39] peuvent être interprétés en mettant aussi en cause la réaction directe de l'oxygène atomique avec les atomes de carbone situés dans les plans graphitiques. En effet, lorsqu'un cristal de graphite naturel présentant sur les surfaces de base des figures de corrosion (trous hexagonaux) est placé dans un courant d'oxygène atomique, le graphite étant à une température supérieure à 100°C, on observe que les figures de corrosion s'estompent et disparaissent ; ce résultat est expliqué en admettant une corrosion uniforme des plans graphitiques par l'oxygène atomique.

3) Stabilité thermique

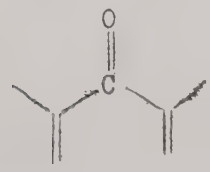
De nos observations expérimentales, il ressort que les oxydes de surface formés au contact de l'oxygène atomique se désorbent dès 150°C tandis que ceux formés au contact de l'oxygène moléculaire se désorbent à des températures supérieures à 400°C. Comment expliquer cet écart entre les températures de désorption ?

Il est clair que les oxydes de surface formés dans ces deux conditions opératoires ne peuvent avoir la même constitution ; en effet, sauf si les énergies d'activation des vitesses de désorption étaient inférieures à 10 kcal.mole^{-1}, ce qui est peu probable, il serait impossible de mesurer à 150°C une vitesse de désorption qui est déjà à peine décelable à 400°C, même si l'étendue des oxydes de surface après combustion avec l'oxygène atomique est plus grande qu'après combustion avec l'oxygène moléculaire.

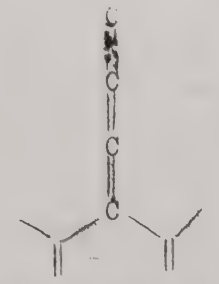
Bien que l'on ne connaisse pas la structure exacte des oxydes de surface, c'est-à-dire, les modes de liaisons entre les atomes de carbone et d'oxygène ainsi que les modes de liaison des atomes de carbone superficiels avec le reste du réseau

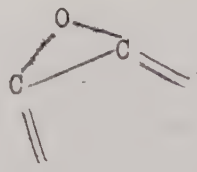
graphitique, nous allons discuter la stabilité thermique des oxydes de surface en envisageant seulement les facteurs physico-chimiques que l'on peut mettre en cause a priori.

Si on envisage que les atomes de carbone qui ont chimisorbé un atome d'oxygène CO ou deux atomes O C O sont très éloignés les uns des autres, la vitesse de désorption dépendra des liaisons qui relient ces groupes d'atomes au reste du réseau. On conçoit que, suivant la position de l'atome de carbone par rapport au réseau graphitique en question, par exemple :



ou



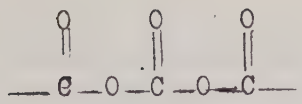


la désorption aura lieu avec une énergie d'activation différente. Nous reprendrons ces considérations un peu plus loin (influence des dégazages), mais celles-ci ne nous semblent pas permettre d'expliquer le comportement différent des oxydes de surface formés au contact de l'oxygène atomique ou moléculaire. Il est utile de rappeler ici que le degré de recouvrement de la surface de carbone par l'oxygène est nettement plus élevé après contact avec l'oxygène atomique qu'après contact avec l'oxygène moléculaire. On est donc amené à considérer l'influence que peut avoir la fixation d'atomes d'oxygène sur des atomes de carbone voisins, c'est-à-dire l'influence du rapport O/C entre le nombre d'atomes d'oxygène fixés et le nombre d'atomes de carbone superficiels présents sur un élément de surface ; ce rapport a été appelé antérieurement degré d'oxydation des oxydes de surface. Le rapport O/C le plus élevé compatible avec la tétravalence du carbone conduit à considérer des motifs tels que :

(1) type époxy.

(2) type poly-cétone

si les liaisons C - C sont conservées et un motif tel que :



(3) type éther-cétone

dans la mesure où un atome d'oxygène peut relier deux atomes de carbone.

De tels motifs ressemblent à ceux que l'on rencontre dans certains corps organiques comme par exemple les oxalates ou mésoxalates dont l'étude de la pyrolyse a montré que dès 250°C la vitesse de décomposition est mesurable. La vitesse de décomposition thermique doit être d'autant plus rapide que les motifs précités sont plus longs, car il doit suffire qu'une liaison de la chaîne se rompe pour entraîner la décomposition de toute la chaîne. On a ainsi une décomposition par plages qui a déjà été invoqué pour l'interprétation des combustions avec l'oxygène moléculaire ([11]). Il est probable qu'avec l'oxygène atomique de tels motifs sont plus longs et le rapport O/C plus élevé que lors de la combustion avec l'oxygène moléculaire ce qui conduit à une stabilité thermique moindre et un rapport CO/CO_2 des produits de désorption plus faible.

Ces schémas sont pour l'instant purement hypothétiques, mais nous pensons qu'ils permettent de comprendre l'influence du degré de recouvrement local sur la vitesse de décomposition dans cette réaction de combustion qui fait passer les atomes de carbone d'un réseau graphite aux molécules CO et CO_2.

III - VITESSES DE COMBUSTION

a) Influence de la température.

Les vitesses de combustion avec l'oxygène atomique ne varient pas en fonction de la température suivant la relation d'ARRHENIUS puisque les énergies apparentes d'activation ne sont pas les mêmes au-dessous et au-dessus de 100°C.

Il est possible d'interpréter ce phénomène en mettant en cause la stabilité thermique des oxydes de surface. En effet, au-dessous de 100°C, la plus grande partie des oxydes de surface qui se forment rapidement au contact de l'oxygène atomique résulte d'une oxydation progressive de ces oxydes de surface qui deviennent ainsi instables à la température ambiante. Par contre, au-dessus de 100°C, on sait par les expériences de désorption sous vide que les oxydes de surface formés au contact d'oxygène atomique se décomposent très rapidement. Le mécanisme de cette

décomposition qui n'est sans doute pas simple est analogue à la décomposition explosive de certaines molécules organiques riches en oxygène. Ainsi au fur et à mesure que la température croît de 100°C à 200°C, la surface externe de l'échantillon de carbone est de moins en moins recouverte par les oxydes de surface. La vitesse globale de réaction tend alors à être limitée par la vitesse d'apport de l'oxygène atomique ; cette condition est réalisée au-delà de 200°C.

Au cours des expériences de combustion avec l'oxygène atomique, nous avons déterminé les énergies apparentes d'activation. Il convient de bien insister ici sur le caractère apparent de ces valeurs, qui ne correspondent pas à l'énergie d'activation d'actes purement chimiques. En effet, à température ambiante, la diffusion dans les pores intervient pour déterminer la vitesse globale de réaction. D'après la théorie de THIELE et WHEELER, l'énergie d'activation apparente doit être égale à la moitié de l'énergie d'activation propre de la réaction chimique. Toutefois, dans nos expériences, il ne se produit pas une seule réaction chimique puisqu'il y a à la fois réaction des atomes d'oxygène avec le carbone et recombinaison. La faible valeur de l'énergie d'activation trouvée au-dessous de 100°C correspond donc à l'influence de la température sur les vitesses de diffusion en phase gazeuse, de recombinaison des atomes et de réaction avec le carbone et les oxydes de surface. Il est difficile de séparer la constitution de chacun de ces processus. On peut cependant affirmer que l'énergie d'activation de la réaction de combustion du carbone avec l'oxygène atomique dans le domaine de températures inférieures à 100°C ne doit pas excéder 10 $kcal.mole^{-1}$. Aux températures supérieures à 100°C, un autre processus vient encore s'ajouter aux précédents pour déterminer l'énergie apparente d'activation puisque la diffusion en phase gazeuse limite partiellement la vitesse globale de réaction. Comme tous ces phénomènes de diffusion en phase gazeuse dépendent peu de la température (comparativement aux réactions chimiques), il est probable que la réaction de combustion admet une énergie d'activation d'environ 30 $kcal.mole^{-1}$ compte tenu de l'influence de la diffusion dans les pores. Il est curieux de remarquer que la combustion du carbone avec l'oxygène moléculaire catalysée par divers oxydes solides admet aussi une énergie d'activation d'environ 30 $kcal.\ mole^{-1}$ ([22]), ([20]), dans ce même domaine de température.

b) Influence des désorptions.

La désorption des oxydes de surface a pour effet d'accroître la vitesse

de réaction ultérieure avec l'oxygène atomique. Le même phénomène a été observé avec l'oxygène moléculaire et d'ailleurs l'interprétation déjà proposée en ce dernier cas ([11]) sera reprise ici.

On pourrait être tenté de dire que la vitesse de combustion varie en fonction de la fraction nue de la surface, phénomène qui serait comparable à l'oxydation lente des métaux dans laquelle se forme un oxyde non volatil ; ce point de vue correspondrait à considérer les oxydes de surface comme des inhibiteurs. En fait, en présence d'atomes d'oxygène, le recouvrement de la surface nue doit être très rapide (paragraphe II, 1). Aussi, ne peut on expliquer l'accroissement de la vitesse de combustion que par un accroissement de l'étendue des oxydes de surface ou par un accroissement de la fraction des oxydes de surface les plus labiles. Comme nous avons admis que lors des combustions avec l'oxygène atomique, pratiquement toute la surface accessible était recouverte, on est amené à conclure que les dégazages accroissent la fraction des oxydes de surface labiles ou encore conduisent à la formation d'oxydes de surface très labiles.

Il reste à expliquer pourquoi certaines plages d'oxydes de surface seraient plus labiles que d'autres. La seule raison qu'il nous semble possible d'invoquer ici est la différence entre les liaisons des atomes de carbone avec le reste du réseau cristallin du graphite. Après désorption et donc la brusque volatilisation de certaines plages d'oxydes, il doit rester sur la surface des ensembles d'atomes de carbone disposant de valences libres et fort peu liés au reste du réseau. Au contact de l'oxygène atomique, ces ensembles fixent des atomes d'oxygène qui saturent les valences libres et même rompent d'autres liaisons -C-C. Ainsi, il se forme une plage d'oxydes très peu liée au reste du réseau, d'autant moins d'ailleurs que la plage d'atomes de carbone était initialement peu liée. De telles plages d'oxydes qui sont très labiles sont à l'origine des exaltations des vitesses initiales. La vitesse de combustion décroît progressivement au fur et à mesure que ces atomes de carbone sont consommés car les atomes de carbone qui apparaissent en surface sont beaucoup plus liés au reste du réseau.

- CONCLUSION -

L'étude de la réaction de l'oxygène atomique avec les carbones a apporté les résultats suivants :

a) à température ambiante tous les atomes d'oxygène frappant la surface de carbone ne réagissent pas avec celle-ci ; le rendement de choc de la réaction est compris entre 10^{-4} et 10^{-5},

b) aux températures supérieures à 200°C, par contre, tous les atomes d'oxygène atteignant la surface réagissent ; le rendement de choc est au moins de 5.10^{-2},

c) l'étude de la vitesse de réaction en fonction de la température a permis de distinguer trois domaines de conditions de réaction suivant la stabilité des oxydes de surface formés,

d) le dégazage initial du carbone provoque même avec l'oxygène atomique une exaltation temporaire de la vitesse de réaction,

e) quelle que soit la température, la réaction est localisée au voisinage de la surface externe de l'échantillon, c'est-à-dire que l'on se trouve constamment en régime de diffusion ; la surface B.E.T. des carbones ne varie pas dans cette réaction. De même que la texture, la structure des différents carbones ne semble pas avoir d'influence sur la réaction avec l'oxygène atomique.

Il y a une analogie entre certains phénomènes constatés avec l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire, les domaines de température dans lesquels ces résultats sont obtenus étant cependant très différents (températures voisines de 600°C avec O_2 et inférieures à 200°C avec l'oxygène atomique). Comme dans le cas de l'oxygène moléculaire, les oxydes de surface jouent un rôle prépondérant dans la réaction avec l'oxygène atomique et doivent constituer une étape intermédiaire par laquelle passe l'oxygène qui réagit avec les atomes de carbone superficiels.

B I B L I O G R A P H I E

1. J. STREZNEWSKI et J. TURKEVICH, Proceedings of the Third Carbon Conference, Pergamon Press, 1959, P.273 .

2. J.D. BLACKWOOD et F.K. McTAGGART, Aust. J. of Chemistry, 1959, 12, 114.

3. G.R. HENNIG, Proceedings of the Fourth Carbon Conference, Pergamon Press, 1960, p.145 - J. INorg. nucl. Chem., 1962, 24, 1129 .

4. H. MARSH, T.E. O'HAIR, R. REED et W.F.K. WYNNE-JONES, Nature, 1963, 198, 1195.

5. F.J. VASTOLA, P.L. WALKER et J.P. WIGHTMAN, Carbon, 1963, 1, 11.

6. C.E. GLEIT, W.D. HOLLAND et R.C. WRIGLEY, Nature, 1963, 200, 69.

7. H. MARSH, T.E. O'HAIR, R. REED et W.J.K. WYNNE-JONES, Trans. Far. Soc., 1965, 61, 274.

8. D.E. ROSNER et H.D. ALLENDORF, Carbon, 1965, 3, 153 .

9. P. FARUP, Zeit.Anorg, Chem., 1906, 50, 276.

10. M. OTTERBEIN et L. BONNETAIN, C.R. Acad. Sci. Paris, 1964, 258, 2563.
M. OTTERBEIN et L. BONNETAIN, C.R. Acad. Sci. Paris, 1964, 259, 791.

11. L BONNETAIN, J. Chim. Phys., 1959, 56, 266.
Thèse, NANCY, 1958.

12. X. DUVAL, J. Chim. Phys., 1950, 47, 339 .
Thèse, NANCY, 1954.
Ann. Chim., 1955, 10, 903 .

13. F. BOULANGER, Thèse NANCY, 1956.

14. M. PEYRON, J. Chim. Phys.,1962, 59, 99.

15. F.C. FEHSENFELD, K.M. EVENSON et H.P. BROIDA, N.B.S. Report n° 8.701, 1964.

16. L. BONNETAIN, X. DUVAL et M. LETORT, C.R. Acad. Sci. Paris, 1952, 234, 1363.

17. L. BONNETAIN, X. DUVAL, M. LETORT et P. SOUNY, C.R. Acad. Sci. Paris, 1956, 242, 1979.

18. F.M. LANG, P. MAGNIER et S. MAY, Proceedings of the Fifth Carbon Conference, Pergamon Press, 1962, 1,p.171.

19. LE GROUPE FRANCAIS D'ETUDE DES CARBONES : "Les Carbones" MASSON Ed. Paris, 1965.

20. C. HEUCHAMPS, Thèse, NANCY, 1960.

21. S.J. GREGG et R.F.S. TYSON, Carbon, 1965, 3, 39 .

22. H. AMARIGLIO, Thèse, NANCY, 1962.

23. S. DUSHMAN, Scientific Fondations of Vacuum Technique, J. WILEY, NEW-YORK, 1949.

24. S. KRONGELB et M.W.P. STRANGBERG, J. Chem. Phys.,1959, 31, 1196.

25. J.W. LINETT et D.G.H. MARDSEN, Proc. Roy. Soc.,1956, 234 A, 489 .

26. W.G. O'DRISCOLL, J.E. DUNABIN, W.H. MARTIN et A. WALKER, U.K. At. Energy Authority, Ind. Group, IGR - TN/C 1074, 1960 .

27. J.T. HERRON et H.I. SCHIFF, Canad. J. Chem.,1959, 37, 1690 .
Canad. J. Chem.,1958, 36, 1159 .

28. R.W.B. PEARSE et A.G. GAYDON "The Identification of Molecular Spectra" 2nd. Edition, LONDON, CHAPMAN and HALL, 1950.

29. M. LEVY et P. WONG, J. electrochem. Soc.,1964, 111 (9), 1088.

30. W.S. HORTON, Proc. of the Fifth Conference on Carbon, Pergamon Press, 1961, 2, p. 233.

31. E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW et F.A. BRASSART, J. electrochem. Soc.,1964, 111 (5), 626.

32. G. HOYNANT, Thèse, NANCY, 1959.

33. E.A. OGRYZLO et H.I. SCHIFF, J. chem.Phys.,1960, 32, 628.

34. F. KAUFMAN et J.R. KELSO, J. chem. Phys.,1960, 32, 301.

35. W.J. MOORE, Chimie Physique, DUNOD, PARIS, 1961.

36. L.C. COPELAND, Phys. Rev.,1930, 36, 324.

37. J.C. GREAVES et J.W. LINNETT, Trans. Far. Soc.,1959, 55, 1338.

38. H. MARSH, T.E. O'HAIR, R. REED, Trans. Far. Soc.,1965, 61, 285.

39. J.M. THOMAS, E.E. HUGHES et B.R. WILLIAMS, Phil. Mag.,1963, 8, 1513.

40. E.W. THIELE, Ind. Eng. Chem.,1939, 31, 916.

41. A. WHEELER, Advances in Catalysis, Acad. Press. NEW YORK, 1951, 3, 249.

42. L. BONNETAIN, X. DUVAL et M. LETORT, C.R. Acad. Sci. Paris, 1957, 246, 105.

43. M. LE BAIL, J. Chim. Phys., 1963, 60, 703.

44. E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW, Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 1034.

45. F.J. VASTOLA et P.L. WALKER, J. Chim. Phys., 1961, 58, 20.

46. N.R. LAINE, F.J. VASTOLA et P.L. WALKER, Proceedings of the Fifth Carbon Conference, Pergamon Press, 1963, 2, p211.

47. E. WREDE, Z. Instrumentenkunde, 1928, 48, 201.

48. P. HARTECK, Z. Phys. Chem., 1928, A 139, 98.

49. W. GROTH et P. WARNECK, Z. Phys. Chem., 1957, 10, 323.

50. R. GIBERT, Génie Chimique, Tome II - Transmission de la chaleur, EYROLLES Ed. PARIS, 1963, 91.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

DETECTION DES RADICAUX LIBRES

PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Vu :

Les membres du Jury

MM. PRETTRE
EYRAUD C.
PEYRON
LESPINASSE
BONNETAIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le Octobre 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS